



Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Diana Mance

**KARAKTERIZACIJA KRŠKOG
VODONOSNIKA TEMELJENA NA
PROSTORNIM I VREMENSKIM
PROMJENAMA STABILNIH IZOTOPA
VODIKA I KISIKA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2014



University of Zagreb

FACULTY OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS

Diana Mance

**CHARACTERIZATION OF A KARST
AQUIFER BASED ON THE SPATIAL AND
TEMPORAL VARIATIONS OF HYDROGEN
AND OXYGEN STABLE ISOTOPES**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2014



Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Diana Mance

**KARAKTERIZACIJA KRŠKOG
VODONOSNIKA TEMELJENA NA
PROSTORNIM I VREMENSKIM
PROMJENAMA STABILNIH IZOTOPA
VODIKA I KISIKA**

DOKTORSKI RAD

Mentor:
prof.dr.sc. Zvezdana Roller-Lutz

Zagreb, 2014



University of Zagreb

FACULTY OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS

Diana Mance

**CHARACTERIZATION OF A KARST
AQUIFER BASED ON THE SPATIAL AND
TEMPORAL VARIATIONS OF HYDROGEN
AND OXYGEN STABLE ISOTOPES**

DOCTORAL THESIS

Supervisor:
prof.dr.sc. Zvezdana Roller-Lutz

Zagreb, 2014

Ovaj doktorski rad je u potpunosti izrađen u Laboratoriju za stabilne izotope Zavoda za fiziku Medicinskog fakulteta Sveučilišta u Rijeci u okviru projekta *Procesi stabilnih izotopa: istraživanje krša u novom laboratoriju*, voditeljice prof.dr.sc. Zvezdane Roller-Lutz.

ZAHVALE

Na prvom mjestu, zahvaljujem se mentorici, prof.dr.sc. Zvezdani Roller-Lutz, što me je uvela u uzbudljiv svijet visoko-preciznih mjerenja i omogućila mi rad u fascinantnom području izotopne hidrologije. Također se zahvaljujem Draženu Strčiću i Danijeli Lenac iz KD Vodovod i Kanalizacija Rijeka, na omogućavanju uzorkovanja izvora pitke vode te osoblju Službe kontrole kvalitete vode i sanitarnog nadzora KD Vodovod i Kanalizacija Rijeka na prikupljanju uzoraka. Zahvaljujem se svojoj matičnoj instituciji Medicinskom Fakultetu u Rijeci na plaćenim troškovima poslijediplomskog studija, a posebno se zahvaljujem prof.dr.sc. Alenu Šustiću, dekanu Medicinskog fakulteta u Rijeci, na razumijavanju i potpori.

Hvala svim mojim dragim kolegama, a prije svega prijateljima, sa Zavoda za fiziku Medicinskog fakulteta u Rijeci, koji su me ohrabivali i pomagali mi tijekom rada. Posebna hvala mojim divnim prijateljima Andrici, Lari i Sergeju, koji su proživljavali svaki korak izrade ove radnje. Vaša podrška davala mi je snage, znajući da ste uz mene sve je bilo lakše.

Hvala Josipu i Andriji Rubiniću na crtanju karte područja istraživanja, dopisivanju i stručnim savjetima. Hvala Željki Brkić i Mladenu Kuhti na korisnoj literaturi i entuzijazmu.

Neizrecivo veliko hvala mojim roditeljima, Mirajni i Antunu, na strpljenju, razumijevanju i bezuvjetnoj potpori u čuvanju mojih curica. Hvala i Kseniji što je divna svekrva i baka.

Hvala mom Davoru na svim razgovorima, razumijevanju, podršci, strpljivosti, zajedničkim izlascima na teren,... znam, trajalo je duže nego što smo se nadali... Hvala mojim anđelima, Petri i Darii, jednog dana ćete shvatiti zašto mama nije uvijek bila tu... Dragi moji Davore, Petra i Daria, bez vas ništa ne bi bilo vrijedno.

SAŽETAK

KARAKTERIZACIJA KRŠKOG VODONOSNIKA TEMELJENA NA PROSTORNIM I VREMENSKIM PROMJENAMA STABILNIH IZOTOPA VODIKA I KISIKA

Diana Mance

Medicinski fakultet Sveučilišta u Rijeci

Kako bi se okarakterizirao krški vodonosnik provedeno je istraživanje izotopnog sastava vode izvora uključenih u vodoopskrbni sustav grada Rijeke i okolice te izotopnog sastava oborine na pretpostavljenom području prihranjivanja. Mjerenje $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode obavljeno je u Laboratoriju za stabilne izotope Zavoda za fiziku Medicinskog fakulteta Sveučilišta u Rijeci. Za mjerenje je korišten maseni spektrometar izotopnih omjera IRMS Delta^{plus}XP u sprezi s ekvilibratorskom jedinicom i jedinicom dvostrukog ulaza. Na vremenske nizove $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti primijenjene su statističke metode modeliranja: određivanje gustoća vjerojatnosti modeliranjem Gaussove mješavine, analiza autokorelacijske i kroskorelacijske funkcije te ARIMA modeliranje. Navedene statističke metode do sada nisu bile primijenjene na $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti voda u krškim sustavima. Utvrđeno je da je voda na izvorima oborinskog podrijetla te da se vodonosnici primarno prihranjuju zimskom oborinom. Vremenske promjene $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti pokazuju različite stupnjeve okršenosti zaleđa izvora. Voda na izvoristima se prema izotopnom sastavu može razdvojiti na vodu baznog toka i brzu komponentu kojoj doprinosi novoinfiltrirana oborinska voda. Komponenta baznog toka je dominantna kod svih ispitivanih izvora i bunara, a njen izotopni sastav ukazuje na to da izvori pojedinih slivova dijele zajedničke vodne zalihe. Rezultati provedenog istraživanja važni su za uvođenje metode dvostruko obilježene vode u medicinsku praksu jer uočene promjene izotopnog sastava pitke vode mogu utjecati na promjenu bazne razine izotopa kod ispitanika.

(124 stranice, 81 slika, 19 tablica, 137 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj knjižnici za fiziku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu, Bijenička cesta 32.

Ključne riječi: krški vodonosnik, podzemna voda, oborina, masena spektrometrija izotopnih omjera, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, statističko modeliranje

Mentor: prof.dr.sc. Zvezdana Roller-Lutz, Medicinski fakultet Sveučilišta u Rijeci

Ocjenitelji: dr.sc. Zdenko Franić, znanstveni savjetnik, IMI, Zagreb
dr.sc. Željka Brkić, znanstveni savjetnik, HGI, Zagreb
prof.dr.sc. Zvezdana Roller-Lutz, Medicinski fakultet Sveučilišta u Rijeci
izv.prof.dr.sc. Goranka Bilalbegović, PMF, Zagreb
prof.dr.sc. Denis Sunko, PMF, Zagreb

Rad prihvaćen: 13. svibnja 2014.

SUMMARY

Due to karst hydrological systems' heterogeneity and complexity, its investigation is quite demanding. Use of artificial tracers on karst terrains provides an insight into the functioning of short groundwater channels, while environmental tracers enable the analysis of different karst subsystems. Stable isotopes of water are perfect environmental tracers and they serve as water molecule tracers through the hydrological cycle. There are three stable isotopes of oxygen (^{16}O , ^{17}O and ^{18}O) and two stable isotopes of hydrogen (^1H and ^2H), that form nine possible configurations of stable water molecules. Stable isotope composition of water is expressed in terms of δ -values ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$) that represent a relative difference between ratios of less abundant and predominant isotopes in a sample and in an internationally accepted standard: $\delta (\text{‰}) = (R_{\text{sample}}/R_{\text{standard}}) - 1$. Construction of Local Meteoric Water Line (LMWL, the linear regression line for $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in precipitation of certain area) and its comparison to the Global Meteoric Water Line (GMWL, $\delta^2\text{H} = 8 \cdot \delta^{18}\text{O} + 10 \text{ ‰}$), as well as an analysis of deuterium excess ($\text{d-excess} = \delta^2\text{H} - 8 \cdot \delta^{18}\text{O}$) are essential parts of one of the main isotope hydrology applications that is identification of a groundwater origin. The differences in slope and intercept between the GMWL and the LMWL are the consequences of climate conditions and geographical parameter variations. Stable isotopes of water have been applied in investigations of karst aquifers to understand recharge processes, reservoir mixings, to determine mean recharge area elevations, for identification of water sources in karst springs, etc.

Objectives

The aim of the research was the establishment of a functioning model of the karst aquifer based on the study of a hydrogen and oxygen stable isotope time series in precipitation and groundwater. Springs that are included in the water supply of the Rijeka city and the surrounding area were chosen for the analysis. The springs belong to the two most important basins in the Kvarner Bay: the first is the basin of Izvor Rječine, Zvir and Martinšćica, and the second is the basin of Bakar Bay coastal springs.

Samples and methods

The study included:

- 889 groundwater samples, which were sampled:
 - a) on a weekly basis in period of two years: Izvor Rječine (RJ), Zvir (ZV), Perilo (PER), Dobra (DB), Dobrica (DBC), and well 2 in Martinšćica (MB2)

- b) on a weekly basis during in period of one year: wells 1, 3, 4 and 5 in Martinšćica (MB1, MB3, MB4 and MB5)
 - c) periodically: six wells of abstraction gallery Zvir II (ZV II B1-B6) and spring Marganovo (MGV)
- 6 potable water samples from continental Croatia
- 159 rainwater samples:
 - a) monthly samples collected at six locations: Kukuljanovo (KUK, 281 m asl), Pehlin (PEH, 278 m asl), Škalnica (SKAL, 526 m asl), Gumance (GUM, 688 m asl), Ilirska Bistrica (IB, 1043 m asl) and Snežnik (SNE, 1300 m asl)
 - b) daily samples from the location Pehlin (PEH)
- 10 snow samples

The collected samples were stored in a 50 mL, double capped, polyethylene bottles, pending analysis. The stable isotope measurement was carried out at Stable Isotope Laboratory at School of Medicine in Rijeka, using the water equilibration technique (Horita and Kendall, 2004) and performed on the isotope ratio mass spectrometer Delta^{plus}XP (Thermo Finnigan) in conjunction with the equilibration unit HDOeq48/24 (IsoCal) and Dual Inlet (Thermo Finnigan). Measurements were carried out against three laboratory standards that covered the ranges between -6.4 ‰ and -146.9 ‰ for $\delta^2\text{H}$, and between -1.58 ‰ and -19.92 ‰ for $\delta^{18}\text{O}$. Two of the laboratory standards were used for obtaining calibration line, and the third one as a quality control. The laboratory standards were calibrated against primary standards VSMOW2, SLAP2 and GISP. Calibration and analyses of the measurement results were performed by USGS's Laboratory Information Management System (LIMS) and IAEA's program for stable isotopes in water SiCalib 2.14. The measurement precision was better than 0.1 ‰ for oxygen, and better than 1 ‰ for hydrogen.

Although the basins of the Kvarner Bay have already been subjected to hydrogeological investigations, the hydrological parameters required for mathematical modelling are not well known. Therefore, the interpretation of groundwater stable isotope composition in the dissertation is based on a statistical approach (Gaussian mixture modelling, autocorrelation function analysis, ARIMA modelling and cross correlation analysis).

Results and conclusions

Groundwater and precipitation stable isotope analyses indicate the meteoric origin of groundwater. Specifically, the springs' water stable isotope compositions suggest the dominant aquifer recharge by winter precipitation. In stable isotope composition of monthly precipitation samples seasonal variations were not observed. Weak vertical (altitude) gradient was determined from amount-weighted $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ averages for precipitation samples.

A dual porosity model, including both a fissure-porous aquifer (baseflow) and karstic channels (fast infiltration), was recognized as the best one for description of analysed systems. The model was confirmed by Gaussian mixture modelling as well as by periodic regression and autocorrelation functions' analysis. Baseflows of springs that belong to River Rječina catchment are dominantly recharged at higher altitudes in comparison to springs from the catchment in the Bay of Bakar. Autocorrelation functions' analyses indicate higher karstification of Zvir's and Perilo's hinterlands in comparison to Dobra's and Dobrica's. All springs isotopic compositions proved to be AR(1) processes, the only exception was composition of well 2 in Martinšćica which is AR(2) process. Zvir and Perilo have higher residuals from the model in comparison to Dobra and Dobrica. This is also an indication of higher hinterlands' karstification of first two springs compared to Dobra' and Dobrica's. This was additionally confirmed by a cross-correlation analysis of residuals with precipitation amounts.

The results of the research, listed below, are important for establishment of double-labelled water method in medical practice of the Rijeka area:

- during dry season, the isotopic composition of potable water in Rijeka area is fairly constant;
- during the rainy season, the isotopic composition shifts of potable water towards more positive values are expected;
- if the patient travels to the continental part of Croatia during the method duration, a shifts towards more negative values in the isotope base level are expected.

Observed changes of potable water isotopic composition can lead to changes in the patients' isotope base level, and should be taken

Keywords: karst aquifer, groundwater, precipitation, isotope ratio mass spectrometry, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, statistical modelling

SADRŽAJ

| | |
|--|-----|
| POPIS SLIKA..... | III |
| POPIS TABLICA..... | XI |
| POPIS KRATICA..... | XIV |
| 1. UVOD..... | 1 |
| 1.1. Cilj i hipoteze provedenog istraživanja..... | 1 |
| 1.2. Osobitosti krškog vodonosnika | 4 |
| 1.3. Osnove izotopne hidrologije | 6 |
| 1.4. Stabilni izotopi u hidrologiji krša Hrvatske | 12 |
| 1.5. Primjena stabilnih izotopa u medicini: metoda dvostruko obilježene vode.... | 16 |
| 2. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA I PRIKUPLJENI UZORCI..... | 19 |
| 2.1. Hidrogeologija područja istraživanja..... | 19 |
| 2.2. Klima..... | 22 |
| 2.3. Uzorkovanje podzemne vode | 24 |
| 2.3.1. Sliv Rječine, Zvira i Martinšćice | 24 |
| 2.3.2. Sliv izvora u Bakarskom zaljevu | 26 |
| 2.4. Uzorkovanje oborine..... | 27 |
| 2.5. Uzorkovanje pitke vode kontinentalnog dijela Hrvatske..... | 29 |
| 3. METODE..... | 30 |
| 3.1. Mjerenje izotopnog sastava vode | 30 |
| 3.2. Referentni materijal | 34 |
| 3.2.1. Kalibracija laboratorijskih standarda | 39 |
| 3.2.2. Određivanje δ vrijednosti uzoraka | 41 |
| 3.3. Statistička obrada podataka..... | 43 |
| 3.3.1. Osnovna statistika | 43 |
| 3.3.2. Određivanje gustoća vjerojatnosti modeliranjem Gaussove mješavine ... | 44 |
| 3.3.3. Analiza vremenskih nizova..... | 46 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 4. | REZULTATI I RASPRAVA..... | 51 |
| 4.1. | Meteorološke i hidrološke prilike u periodu istraživanja..... | 51 |
| 4.1.1. | Temperatura zraka..... | 51 |
| 4.1.2. | Oborina..... | 53 |
| 4.1.3. | Protok Izvora Rječine..... | 55 |
| 4.2. | Analiza izotopnog sastava oborine | 58 |
| 4.2.1. | Mjesečni uzorci oborine | 58 |
| 4.2.2. | Dnevni uzorci kiše..... | 63 |
| 4.2.3. | Snijeg..... | 65 |
| 4.3. | Analiza izotopnog sastava podzemnih voda | 66 |
| 4.3.1. | Izotopni sastav podzemnih voda: travanj 2010. - travanj 2012. | 66 |
| 4.3.2. | Analiza reakcije vodonosnika na kišni događaj..... | 73 |
| 4.3.3. | Određivanje gustoća vjerojatnosti modeliranjem Gaussove mješavine ... | 75 |
| 4.3.4. | ARIMA modeliranje | 88 |
| 4.3.5. | Bunari u Martinšćici..... | 100 |
| 4.3.6. | Bunari galerije Zvir II i Marganovo | 102 |
| 4.4. | Pitka voda kontinentalnog dijela Hrvatske | 108 |
| 5. | ZAKLJUČCI..... | 109 |
| 6. | LITERATURA..... | 114 |
| 7. | PRILOZI..... | 125 |
| 7.1. | PRILOG I: Wilcoxonov test, AKF i regresijska analiza $\delta^{18}\text{O}$ kišnice..... | 125 |
| 7.2. | PRILOG II: Bayesov informacijski kriterij (BIC)..... | 126 |
| 7.3. | PRILOG III: Autokorelacijske funkcije $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti podzemnih voda.. | 130 |
| 7.4. | PRILOG IV: ARIMA modeliranje $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti podzemnih voda | 133 |
| 7.5. | PRILOG V: Kroskorelacija..... | 148 |
| | ŽIVOTOPIS..... | 153 |
| | POPIS RADOVA..... | 154 |

POPIS SLIKA

| | |
|---|----|
| Slika 1.2.1. Krški vodonosnik. Modificirano prema IAH, 2013..... | 5 |
| Slika 1.2.2. Shematski prikaz modela crne kutije. | 5 |
| Slika 1.3.1. Shematski prikaz atmosferskog dijela hidrološkog ciklusa s istaknutim promjenama vrijednosti $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ vode u ovisnosti o udaljenosti od oceana (modificirano prema Brand i Coplen, 2012). | 8 |
| Slika 1.3.2. Shematski prikaz utjecaja hidroloških procesa i geografskog podrijetla na $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti oborine (modificirano prema SAHRA, 2013). | 10 |
| Slika 1.5.1. Shematski prikaz principa metode dvostruko obilježene vode. | 17 |
| Slika 1.5.2. Promjena razine izotopa u organizmu u tijeku primjene metode dvostruko obilježene vode (modificirano prema: Jones i sur., 1988). | 18 |
| Slika 2.1.1 Područje istraživanja: A) karta Republike Hrvatske sa istaknutim područjem istraživanja (pravokutnik); B) granice proučavanih slivova sa označenim položajima uzorkovanih izvora i kišomjernih stanica; C) raspodjela litoloških struktura na području istraživanja (crtao A. Rubinić). ... | 21 |
| Slika 2.2.1. Klimatska podjela Sjevernog Jadrana prema Köppenovoj klasifikaciji za razdoblje 1950.-1977. (Penzar i sur., 2001). | 22 |
| Slika 2.2.2. Srednja godišnja količina oborine za razdoblje 1961.-1990. (autor M. Perčec Tadić, modificirano prema Zaninović i sur., 2008)..... | 23 |
| Slika 2.2.3. Srednji godišnji broj dana sa snježnim pokrivačem > 1 cm za razdoblje 1961.-1990. (autor M. Perčec Tadić, modificirano prema Zaninović i sur., 2008)..... | 23 |
| Slika 2.3.1. Izvor Rječine. Veljača 2011..... | 24 |
| Slika 2.3.2. Uzorkovanje na Izvoru Rječine. Veljača 2011..... | 24 |
| Slika 2.3.3. Uzorkovanje bunara 2 u Martinšćici. Svibanj 2011. | 25 |
| Slika 2.3.4. Uzorkovanje kaptaže Dobra. Srpanj 2011. | 26 |
| Slika 2.4.1. Kišomjer Gumance. | 28 |
| Slika 2.4.2. Kišomjer Snežnik. | 28 |
| Slika 3.1.1. SILab Rijeka | 30 |
| Slika 3.1.2. Shematski prikaz ekvibracijske posude uronjene u vodenu kupelj. | 31 |

| | |
|--|----|
| Slika 3.1.3. Shematski prikaz jedinice dvostrukog ulaza. | 32 |
| Slika 3.1.4 Shematski prikaz masenog spektrometra za mjerenje izotopnih omjera. | 34 |
| Slika 3.2.1. Referentni materijal: GISP, VSMOW2 i SLAP2. | 36 |
| Slika 3.2.2. Laboratorijski standardi SILab-a Rijeka. | 36 |
| Slika 3.3.1. Primjer Gaussove mješavine. Puna linija označava gustoću vjerojatnosti koja je linearna kombinacija triju normalnih podgustoća označenih isprekidanim linijama. | 45 |
| Slika 3.3.2. Faze izgradnje Box-Jenkins modela (modificirano prema Box i sur., 2008). | 50 |
| Slika 3.3.3. Shematski prikaz 1. faze Box-Jenkins modeliranja. | 50 |
| Slika 4.1.1. Srednje mjesečne temperature zraka i dugogodišnji mjesečni temperaturni srednjaci za meteorološku postaju Kukuljanovo. | 52 |
| Slika 4.1.2. Odstupanje srednje mjesečne temperature zraka (°C) za a) 2010. godinu i b) 2011. godinu od prosječnih vrijednosti (1961.-1990.) (modificirano prema DHMZ, 2013). | 52 |
| Slika 4.1.3. Korelacijski dijagram mjesečne količine oborine za meteorološku postaju Kukuljanovo (DHMZ) i postaju za prikupljanje mjesečne oborine KUK (SILab Rijeka). | 54 |
| Slika 4.1.4. Mjesečna količina oborine prikupljena na kišomjeru Kukuljanovo (KUK) i klimatološkoj stanici Klana, uspoređena s odgovarajućim dugogodišnjim mjesečnim srednjacima količine oborine za stanice DHMZ-a Kukuljanovo i Klana. | 54 |
| Slika 4.1.5. Količina oborine za a) 2010. i b) 2011. godinu izražena u % višegodišnjeg (1961.-1990.) mjesečnog srednjaka (modificirano prema DHMZ, 2013). | 55 |
| Slika 4.1.6. Srednji godišnji protoci Izvora Rječine od 1948. do 2012. godine. | 56 |
| Slika 4.1.7. Usporedba srednjih mjesečnih protoka na Izvoru Rječine u razdoblju travanj 2010.-ožujak 2012. i prosječnih mjesečnih protoka za razdoblje 1966.-2011. | 56 |
| Slika 4.1.8. Dnevni protok na Izvoru Rječine i dnevna količina oborine na klimatološkoj postaji Klana u razdoblju istraživanja. | 57 |
| Slika 4.2.1. $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ korelacijski dijagram za uzorke oborine. Na slici su istaknute lokalna linija meteorske vode (LMWL, 4.2.1), globalna linija meteorske vode (GMWL) i linija meteorske vode za istočni mediteran (EMMWL). | 59 |
| Slika 4.2.2. Vremenski nizovi $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti mjesečnih uzoraka oborine. | 60 |
| Slika 4.2.3. Vremenski nizovi $\delta^2\text{H}$ vrijednosti mjesečnih uzoraka oborine. | 60 |
| Slika 4.2.4. Vremenski nizovi vrijednosti suviška deuterija mjesečne oborine. | 61 |
| Slika 4.2.5. Visinski učinak za $\delta^{18}\text{O}$ u oborini. | 62 |

| | |
|---|----|
| Slika 4.2.6. $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ korelacijski dijagram dnevnih uzoraka kiše s pripadajućom lokalnom linijom meteorske vode (LMWL Pehlin dnevni uzorci), globalnom linijom meteorske vode (GMWL) i linijom meteorske vode za istočni mediteran (EMMWL)..... | 64 |
| Slika 4.2.7. $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti i količina dnevnih uzoraka kišnice prikupljenih na lokaciji Pehlin. | 64 |
| Slika 4.3.1. $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ korelacijski dijagram uzoraka podzemne vode riječkih izvora i otopljenog snijega prikazan u odnosu na klastere izotopnih vrijednosti snijega (crvena linija) i mjesečne oborine (plava linija). | 67 |
| Slika 4.3.2. $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ korelacijski dijagram uzoraka podzemne vode bakarskih izvora i otopljenog snijega prikazan u odnosu na klastere izotopnih vrijednosti snijega (crvena linija) i mjesečne oborine (plava linija). | 67 |
| Slika 4.3.3. $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ korelacijski dijagram uzoraka podzemne vode riječkih izvora. Na slici su istaknute lokalna linija meteorske vode za čitavo područje istraživanja (LMWL), lokalna linija meteorske vode koja uključuje samo oborinu prikupljenu na većoj nadmorskoj visini od one na kojoj se nalazi Izvor Rječine (LMWL RJ), globalna linija meteorske vode (GMWL) i linija meteorske vode za istočni mediteran (EMMWL). Plavom linijom označen je klaster δ vrijednosti mjesečne oborine. . | 68 |
| Slika 4.3.4. $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ korelacijski dijagram uzoraka podzemne vode bakarskih izvora. Na slici su istaknute lokalna linija meteorske vode za čitavo područje istraživanja (LMWL), globalna linija meteorske vode (GMWL) i linija meteorske vode za istočni mediteran (EMMWL). Plavom linijom označen je klaster δ vrijednosti mjesečne oborine. | 68 |
| Slika 4.3.5. Suvišak deuterija uzoraka vode riječkih izvora..... | 70 |
| Slika 4.3.6. Suvišak deuterija uzoraka vode bakarskih izvora..... | 70 |
| Slika 4.3.7. $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti uzoraka vode Izvora Rječine, Zvira i bunara 2 u Martinšćici. Na slici su prikazani i dnevni protoci na Izvoru Rječine (Q), dnevna količina oborine na postaji Klana (DHMZ) te $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti mjesečne oborine s lokacije SKAL (SILab Rijeka). | 71 |
| Slika 4.3.8. $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti uzoraka vode Perila, Dobre i Dobrice. Na slici je prikazana i dnevna količina oborine na meteorološkoj stanici Kukuljanovo (DHMZ) te $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti mjesečne oborine s lokacije KUK (SILab Rijeka). | 72 |
| Slika 4.3.9. Histogrami i gustoće vjerojatnosti $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode uzorkovane od travnja 2010. – travnja 2012. na a) Izvoru Rječine, b) Zvir, i c) bunaru 2 u Martinšćici. | 77 |
| Slika 4.3.10. Histogrami i gustoće vjerojatnosti $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode prikupljene od travnja 2010. – travnja 2012. na izvorima a) Perilo, b) Dobra i c) Dobrica. | 78 |

| | |
|---|----|
| Slika 4.3.11. Aritmetičke sredine (označene kvadratima) i pripadajuće standardne devijacije (označene ručicama) $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti podzemne vode u čitavom razdoblju uzorkovanja za a) RJ, ZV i MB2 i b) PER, DB i DBC. Brojevi 1 i 2 uz oznake izvora označavaju vrškove P1 i P2. | 79 |
| Slika 4.3.12. Histogrami i gustoće vjerojatnosti $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti uzoraka prikupljenih od listopada 2010. – rujna 2011. na a) Izvoru Rječine, b) Zviru i c) na bunaru 2 u Martinšćici. | 81 |
| Slika 4.3.13. Aritmetičke sredine (označene kvadratima) i pripadajuće standardne devijacije (označene ručicama) $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti podzemne vode u hidrološkoj godini 2011. za Izvor Rječine (RJ), Zvir (ZV) i bunar 2 u Martinšćici (MB2). | 81 |
| Slika 4.3.14. Histogrami i gustoće vjerojatnosti $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti uzoraka prikupljenih od listopada 2010. – rujna 2011. na a) Perilu, b) Dobri i c) Dobrici. | 84 |
| Slika 4.3.15. Aritmetičke sredine (označene kvadratima) i pripadajuće standardne devijacije (označene ručicama) $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti podzemne vode u hidrološkoj godini 2011. za Perilo (PER), Dobru (DB) i Dobricu (DBC). Brojevi 1 i 2 uz oznake izvora označavaju vrškove P1 i P2. | 84 |
| Slika 4.3.16. Vremenski nizovi $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode Izvora Rječine (RJ), Zvira (ZV) i bunara 2 u Martinšćici (MB2). Plavi pravokutnik označava sušno razdoblje u 2010. godini (srpanj-rujan 2010.). Crveni pravokutnik označava sušno razdoblje u 2011. godini (svibanj – listopad 2011.). | 85 |
| Slika 4.3.17 Vremenski nizovi $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode Perila (PER), Dobre (DB) i Dobrice (DBC). Plavi pravokutnik označava sušno razdoblje u 2010. godini (srpanj-rujan 2010.). Crveni pravokutnik označava sušno razdoblje u 2011. godini (svibanj – listopad 2011.). | 86 |
| Slika 4.3.18. Autokorelacijske funkcije vremenskih nizova vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ za Zvir i bunar 2 u Martinšćici. | 89 |
| Slika 4.3.19. Autokorelacijske funkcije vremenskih nizova vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ Perila, Dobre i Dobrice. | 89 |
| Slika 4.3.20. $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Zvira (mjereni podatci) i modelirani trend (jednadžba i pripadajući koeficijent determinacije istaknuti na slici). | 91 |
| Slika 4.3.21. $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti bunara 2 u Martinšćici (mjereni podatci) i modelirani trend (jednadžba i pripadajući koeficijent determinacije istaknuti na slici). | 92 |
| Slika 4.3.22. $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Perila (mjereni podatci) i modelirani trend (jednadžba i pripadajući koeficijent determinacije istaknuti na slici). | 92 |
| Slika 4.3.23. $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Dobre (mjereni podatci) i modelirani trend (jednadžba i pripadajući koeficijent determinacije istaknuti na slici). | 93 |
| Slika 4.3.24. $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Dobrice (mjereni podatci) i modelirani trend (jednadžba i pripadajući koeficijent determinacije istaknuti na slici). | 93 |

| | |
|--|-----|
| Slika 4.3.25. $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Zvira (mjereni podatci), krivulja modela (periodička regresija, s odgovarajućim AR(1) modelom, koeficijent determinacije istaknut na slici) i reziduali (isprekidana linija označava graničnu vrijednost ispod koje reziduali nisu statistički značajni)..... | 94 |
| Slika 4.3.26. $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti bunara 2 u Martinšćici (mjereni podatci), krivulja modela (linearna i periodička regresija, s odgovarajućim AR(2) modelom, koeficijent determinacije istaknut na slici) i reziduali (isprekidana linija označava graničnu vrijednost ispod koje reziduali nisu statistički značajni). | 95 |
| Slika 4.3.27. $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Perila (mjereni podatci), krivulja modela (periodička regresija, s odgovarajućim AR(1) modelom, koeficijent determinacije istaknut na slici) i reziduali (isprekidana linija označava graničnu vrijednost ispod koje reziduali nisu statistički značajni)..... | 95 |
| Slika 4.3.28. $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Dobre (mjereni podatci), krivulja modela (linearna i periodička regresija, s odgovarajućim AR(1) modelom, koeficijent determinacije istaknut na slici) i reziduali (isprekidana linija označava graničnu vrijednost ispod koje reziduali nisu statistički značajni)..... | 96 |
| Slika 4.3.29. $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Dobrice (mjereni podatci), krivulja modela (linearna i periodička regresija, s odgovarajućim AR(1) modelom, koeficijent determinacije istaknut na slici) i reziduali (isprekidana linija označava graničnu vrijednost ispod koje reziduali nisu statistički značajni). | 96 |
| Slika 4.3.30. Reziduali vremenskih nizova vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ za Zvir i bunar 2 u Martinšćici s tjednom količinom oborine na postaji Klana (DHMZ). | 97 |
| Slika 4.3.31. Reziduali vremenskih nizova vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ za bakarske izvore s tjednom količinom oborine na meteorološkoj postaji Kukuljanovo (DHMZ). | 98 |
| Slika 4.3.32. Kroskorelacijske funkcije vremenskih nizova reziduala $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Zvira i bunara 2 u Martinšćici s tjednom količinom oborine na klimatološkoj postaji Klana | 99 |
| Slika 4.3.33. Kroskorelacijske funkcije vremenskih nizova reziduala $\delta^{18}\text{O}$ Perila, Dobre i Dobrice s tjednom količinom oborine na meteorološkoj postaji Kukuljanovo | 99 |
| Slika 4.3.34. Vremenski nizovi $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode bunara u Martinšćici. | 100 |
| Slika 4.3.35. Korelacijski dijagrami $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode bunara 2 (MB2) s $\delta^{18}\text{O}$ vrijednostima ostalih bunara u Martinšćici (MB1, MB3, MB4, MB5). | 101 |
| Slika 4.3.36. Korelacijski dijagram izotopnih vrijednosti uzoraka bunara B1-B6 kaptažne galerije Zvir II i izvora Marganovo (MGV) s pripadajućom linijom lokalne podzemne vode (LGWL za ZV II i MGV). | 102 |
| Slika 4.3.37. Vremenski nizovi suviška deuterija vode bunara kaptažne galerije Zvir II i izvora Marganovo. | 103 |

| | |
|---|-----|
| Slika 4.3.38. Korelacijski dijagrami $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti uzoraka vode bunara B2 i ostalih bunara kaptažne galerije Zvir II..... | 104 |
| Slika 4.3.39. Korelacijski dijagrami $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti uzoraka vode Zvira i bunara B1, B2 i B4 kaptažne galerije Zvir II te izvora Marganovo. | 105 |
| Slika 4.3.40. Vremenski nizovi $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode uzorkovane u kaptažnoj galeriji Zvir II te na izvorima Zvir i Marganovo. Dnevna količina oborine na meteorološkoj postaji Kukuljanovo prikazana je za usporedbu. | 106 |
| Slika 4.4.1. Izotopne vrijednosti pitkih voda Hrvatskog primorja i kontinentalne Hrvatske. | 108 |

POPIS TABLICA

| | |
|--|----|
| Tablica 1.3.1. Fizikalne osobine najzastupljenijih stabilnih konfiguracija molekule vode (Srzić, 1981). | 6 |
| Tablica 2.4.1. Koordinate i nadmorske visine kišomjernih stanica s početnim mjesecom uzorkovanja | 28 |
| Tablica 2.4.2 Lokacije i datumi uzorkovanja snijega | 29 |
| Tablica 3.2.1. Vrijednosti $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ s pripadajućim pogreškama, primarnog referentnog materijala i standarda za kontrolu kalibracije. Izvori: IAEA(2009a), IAEA(2007) | 35 |
| Tablica 3.2.2. Laboratorijski standardi SILab Rijeka. Navedene $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti i pripadajuće pogreške vrijede od kolovoza 2011. | 38 |
| Tablica 3.3.1. Tumačenje apsolutnog koeficijenta korelacije. | 43 |
| Tablica 4.2.1. Izotopne δ vrijednosti i suvišak deuterija u mjesečnoj oborini..... | 59 |
| Tablica 4.2.2. Izotopne vrijednosti i suvišak deuterija u dnevnim uzorcima kišnice..... | 63 |
| Tablica 4.2.3. $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ i vrijednosti suviška deuterija uzoraka snijega..... | 65 |
| Tablica 4.3.1. Udio nove vode u ukupnom toku za Zvir (ZV), bunar 2 u Martinšćici (MB2), Perilo (PER), Dobru (DB) i Dobricu (DBC) u ovisnosti o vremenu nakon kišnog događaja u ožujku 2011. godine..... | 74 |
| Tablica 4.3.2. Aritmetička sredina, standardna devijacija i težinski faktor klastera $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode na Izvoru Rječine (RJ), Zviru (ZV) i bunaru 2 u Martinšćici (MB2). | 77 |
| Tablica 4.3.3. Aritmetička sredina, standardna devijacija i težinski faktor klastera $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode Perila (PER), Dobre (DB) i Dobrice (DBC). | 79 |
| Tablica 4.3.4. Aritmetička sredina, standardna devijacija i težinski faktor klastera $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode Izvora Rječine (RJ), Zvira (ZV) i bunara 2 u Martinšćici (MB2) u hidrološkoj godini 2011..... | 80 |
| Tablica 4.3.5. Aritmetička sredina, standardna devijacija i težinski faktor klastera $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode Perila (PER), Dobre (DB) i Dobrice (DBC) u hidrološkoj godini 2011..... | 83 |
| Tablica 4.3.6. Prosječne $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti podzemnih voda u sušnim razdobljima 2010. i 2011. godine. | 86 |
| Tablica 4.3.7. Maksimalni koeficijenti korelacije, vremenski odmak do maksimalnog koeficijenta kroskorelacije i trajanje statistički značajne kroskorelacije između tjedne količine oborine i reziduala $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti podzemnih voda. | 98 |

| | |
|---|-----|
| Tablica 4.3.8. Parametri linearne regresije $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode bunara 2 s $\delta^{18}\text{O}$ vrijednostima ostalih bunara u Martinšćici. | 101 |
| Tablica 4.3.9. Parametri linearne regresijske analize $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode bunara B2 i ostalih bunara kaptažne galerije Zvir II. | 104 |
| Tablica 4.3.10. Parametri linearne regresijske analize između vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ vode Zvira i bunara B1, B2 i B4 kaptažne galerije Zvir II te izvora Marganovo. | 105 |

POPIS KRATICA

AAS – engl. Antartic Snow
ADF – prošireni Dickey Fuller test
AIC – Akaike informacijski kriterij
AKF – autokorelacijska funkcija
AR – autoregresija
ARIMA- engl. autoregressive – integreted- moving average
BIC – Bayesov informacijski kriterij
COV – engl. changeover valve (prespojni ventil)
DB – Dobra
DBC – Dobrica
DHMZ – Državni hidrometeorološki zavod
DI – engl. Dual Inlet (jedinica dvostrukog ulaza)
DZW – engl. Desalinized Zut Water
EM – engl. expetation maximisation (maksimizacija očekivanja)
EMMA – engl. end member mixing analysis
EMMWL – engl. Eastern Mediteranean Meteoric Water Line (linija meteorske vode za istočni Mediteran)
GISP – engl. Grenland Ice Sheet Precipitation
GMWL – engl. Global Meteoric Water Line (globalna linija meteorske vode)
GUM – Gumance
HDOeq – ekvilibratorska jedinica
HDPE – engl. high-density polyethylene (polietilen visoke gustoće)
HGI – Hrvatski geološki institut
IAEA – engl. International Atomic Energy Agency (Međunarodna agencija za atomsku energiju)
IAH – engl. The International Association of Hydrogeologists
IB – Ilirska Bistrica
IGI – Institut za Geološka Istraživanja
IRMS – engl. Isotope Ratio Mass Spectrometry (masena spektrometrija izotopnih omjera)
IT – engl. Identical Treatment
KKF – kroskorelacijska funkcija
KUK - Kukuljanovo
LGWL – engl. Local Groundwater Water Line (lokalna linija podzemne vode)

LIMS – engl. Laboratory Information Management System
LMWL – engl. Local Meteoric Water Line (lokalna linija meteorske vode)
MB – engl. model based
MB1-5 – bunari Martinšćica 1-5
MGS – engl. Mountain Gletscher Snow
MGV – Marganovo
m n.m. – metara nad morem, nadmorska visina
MS – maseni spektrometar
PAKF – parcijalna autokorelacijska funkcija
PEH - Pehlin
PER – Perilo
RJ – Izvor Rječine
RTW – engl. Rijeka Tap Water
SAHRA – engl. Sustainability of semi-Arid Hydrology and Riparian Areas
SILab Rijeka – Laboratorij za stabilne izotope Rijeka
SKAL – Škalnica
SLAP – engl. Standard Light Antartic Precipitation
SNE – Snežnik
TBW – engl. Total Body Water (ukupna količina vode u tijelu)
USGS – engl. United States Geological Survey
VSMOW – engl. Vienna Standard Mean Ocean Water
WMMWL – engl. Western Mediteranean Meteoric Water Line (linija meteorske vode za zapadni Mediteran)
WS – engl. working standard (standardni plin)
ZV – Zvir
ZV II B1-B6 – kaptažna galerija Zvir II bunari 1-6

1. UVOD

Procjenjuje se da krš zauzima 20-25% površine svih kontinenata, dok u Republici Hrvatskoj čak polovica teritorija pripada Dinaridskom kršu (Bonacci, 1987). Osnovu javne vodoopskrbe svih hrvatskih naselja, smještenih na krškom području, čine izvori krških podzemnih voda. Kako bi se optimalno upravljalo vodnim resursima, kao i osigurala njihova primjerena zaštita od potencijalnih onečišćenja, važno je poznavati karakteristike podzemnog toka na područjima njihova prihranjivanja. Kompleksnost pukotina, podzemnih kanala i špilja nastalih prirodnim otapanjem karbonata u vodi, čini proučavanje krša vrlo zahtjevnim. Zbog toga su u istraživanje krških vodonosnika implementirane mnogobrojne analitičke metode među kojima je i korištenje fluorescentnih bojila za praćenje podzemnih tokova vode (Taylor i Greene, 2008). Nedostatak korištenja umjetnih obilježivača, poput upravo spomenutog fluorescena, jest taj da je ono ograničeno samo na istraživanje kratkih i širokih podzemnih kanala koji omogućuju provođenje brzo infiltrirane oborine do izvora. Nasuprot tome, prirodni obilježivači, u koje se ubrajaju stabilni izotopi vodika i kisika, daju uvid u funkcioniranje različitih krških podsustava (Dincer, 1985). Stabilni izotopi vodika i kisika su idealni prirodni obilježivači vode jer kao sastavni dio molekula vode omogućuju njihovo praćenje kroz različite dijelove hidrološkog ciklusa.

1.1. Cilj i hipoteze provedenog istraživanja

Cilj provedenog istraživanja, a čiji su rezultati dani u ovoj disertaciji, je uspostavljanje modela funkcioniranja krškog vodonosnika izvora uključenih u vodoopskrbu grada Rijeke i okolice na temelju proučavanja vremenskih nizova stabilnih izotopa vodika i kisika u oborini i podzemnoj vodi. Hipoteze na kojima se temeljilo istraživanje jesu:

- a) ovisnost zastupljenosti stabilnih izotopa vodika i kisika u oborini i podzemnoj vodi;
- b) ovisnost zastupljenosti stabilnih izotopa vodika i kisika u oborini i nadmorske visine na području prihranjivanja izvora;
- c) različite zastupljenosti stabilnih izotopa vodika i kisika podzemnih voda u različitim dijelovima hidrološke godine; i

d) različite zastupljenosti stabilnih izotopa vodika i kisika u pitkoj vodi primorskog i kontinentalnog dijela Hrvatske.

Za potrebe izrade disertacije prikupljeno je:

- 889 uzoraka podzemne vode, čija su uzorkovanja uključivala:
 - a) tjedna uzorkovanja u trajanju od dvije godine: Izvor Rječine (RJ), Zvir (ZV), bunar 2 u Martinšćici (MB2), Perilo (PER), Dobra (DB) i Dobrica (DBC)
 - b) tjedna uzorkovanja u trajanju od jedne godine: četiri bunara u Martinšćici (MB1, MB3, MB4 i MB5)
 - c) povremena uzorkovanja na dva dodatna izvorišta riječkog područja: šest bunara kaptažne galerije Zvir II (ZV II B1-B6) i izvora Marganovo (MGV)
- 6 uzoraka pitke vode kontinentalnog dijela Hrvatske
- 159 uzoraka oborine, koji uključuju:
 - a) mjesečne uzorke prikupljane na šest lokacija: Kukuljanovo (KUK, 281 m n.m.), Pehlin (PEH, 278 m n.m.), Škalnica (SKAL, 526 m n.m.), Gumance (GUM, 688 m n.m.), Ilirska Bistrica (IB, 1043 m n.m.) i Snežnik (SNE, 1300 m n.m.)
 - b) dnevne uzorke kišnice s lokacije Pehlin (PEH)
- 10 uzoraka snijega

Iako su vodonosnici Kvarnerskog zaljeva već bili predmet hidrogeoloških istraživanja (Benac i sur., 2003; Biondić i sur., 1998; Biondić, 2000; Horvat i Rubinić, 2006), hidrogeološki parametri potrebni za matematičko modeliranje nisu dovoljno dobro poznati. Zbog toga je u ovoj radnji, za interpretaciju izotopnog sastava podzemnih voda, korišten statistički pristup. Statističko modeliranje standardnih hidroloških parametara poput protoka, količine oborine, temperature i vodljivosti vode, je uobičajeno u hidrologiji (Bailly-Comte i sur., 2011; Benavente i sur., 1985; Panagopoulos i Lambrakis, 2006), ali do sada nije bilo provedeno na vremenskim serijama stabilnih izotopa krških podzemnih voda. Nepremostivi problem u interpretaciji hidrološke situacije na području Kvarnerskog zaljeva predstavlja nepostojanje podataka o protocima izvora. Zato je interpretacija izotopnih vrijednosti na izvorima dana na osnovu protoka Izvora Rječine, kao jedinog izvora na kojem je uspostavljeno redovito mjerenje protoka.

Disertacija je podijeljena na pet poglavlja:

Prvo poglavlje (UVOD) je uvodnog karaktera i donosi cilj provedenog istraživanja i hipoteze na kojima se ono temeljilo, osnovne podatke o prikupljenim uzorcima te strukturu disertacije. U ovom poglavlju dana je i teorijska osnova na kojoj se temeljilo istraživanje: opis krškog vodonosnika, osnove izotopne hidrologije i pregled dosadašnjih primjena stabilnih izotopa u hidrologiji krša Hrvatske. Prvo poglavlje uključuje i opis metode dvostruko obilježene vode (medicinske dijagnostičke metode u kojoj se koriste stabilni izotopi vodika i kisika). Dan je kratak pregled razvoja metode s naglaskom na literaturu u kojoj se spominje problem promjene bazne razine izotopa u organizmu ispitanika za vrijeme provođenja metode.

Drugo poglavlje (PODRUČJE ISTRAŽIVANJA I PRIKUPLJENI UZORCI) donosi osnovne hidrogeološke i klimatske karakteristike područja istraživanja i opis mjesta opažanja (izvora, bunara i lokacija na kojima su postavljeni kišomjeri) te je opisan način uzorkovanja i skladištenja prikupljenih uzoraka.

U **trećem poglavlju (METODE)** opisan je postupak pripreme i mjerenja izotopnih vrijednosti uzoraka, dan je opis masenog spektrometra izotopnih omjera Delta^{plus} XP te su opisane obrada rezultata mjerenja i korištene statističke metode (modeliranje Gaussove mješavine, analiza autokorelacijskih i kroskorelacijskih funkcija te ARIMA modeliranje).

Četvrto poglavlje (REZULTATI I RASPRAVA) donosi rezultate mjerenja i njihovu interpretaciju. Dan je pregled meteoroloških i hidroloških prilika na području istraživanja u razdoblju od travnja 2010. do travnja 2012. Analiza izotopnog sastava oborine uključivala je određivanje lokalne linije meteorske vode, analizu suviška deuterija i utvrđivanje izotopnog visinskog gradijenta. Kod podzemnih voda, osim određivanja lokalnih linija podzemne vode za dva najvažnija sliva promatranog područja, također je analiziran i suvišak deuterija, analizirana je reakcija vodonosnika na kišni događaj, promatrane su gustoće vjerojatnosti $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti koje su određene metodom Gaussove mješavine te je Box-Jenkins metodom provedeno ARIMA modeliranje vremenskih nizova $\delta^{18}\text{O}$. Analiza izotopnog sastava pitke vode kontinentalnog dijela Hrvatske poslužila je za usporedbu s izotopnim sastavom pitke vode primorskog dijela.

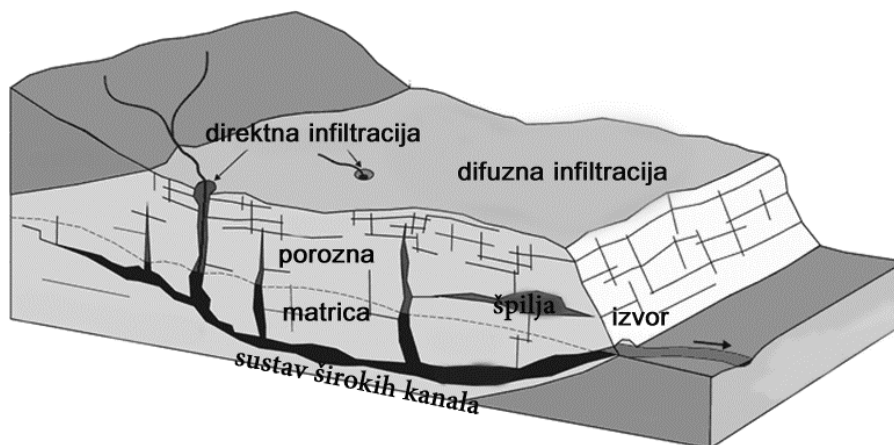
U posljednjem, **petom poglavlju (ZAKLJUČCI)** navedeni su glavni zaključci provedenog istraživanja na osnovu kojih je dan konceptualni model vodonosnika. U zaključku su dane i osnovne smjernice za utemeljenje metode dvostruko obilježene vode na riječkom području te smjernice za daljnje istraživanje.

1.2. Osobitosti krškog vodonosnika

Vodonosnik je stijenska formacija pogodna za akumulaciju i tečenje značajnih količina vode (Gunn, 2004). Krški vodonosnik izgrađen je od stijena topivih u vodi. Najčešće su to karbonatne stijene: dolomiti i vapnenci. Za krš je karakteristična heterogenost: neposredno pored kanala kojima protječu velike količine vode mogu se nalaziti nepropusne stijene, a zbog disolucijskog djelovanja vode krški vodonosnik se neprestano mijenja. Osim okršavanja (otapanja karbonata u vodi koje u kombinaciji s procesima krške erozije uzrokuje proširivanje i povezivanje šupljina u stijenama) unutar krškog vodonosnika može doći i do pojava urušavanja stijenske mase ili ispunjavanja špilja i širokih kanala sedimentima.

Za predočavanje kretanja voda u kršu koriste se modeli u kojima se krški vodonosnik sastoji od podsustava koji su međusobno povezani i djeluju kao cjelina ali se mogu proučavati i zasebno (Maloszewski i sur., 2002a). Jedan od takvih modela pojednostavljeno prikazuje krški vodonosnik kao sustav širokih kanala položenih u slabije razvijenu stijensku poroznu matricu (Slika 1.2.1). Najveći dio ukupnog volumena krškog vodonosnika kao i najznačajniji dio vodnih zaliha, pripada poroznoj matrici kroz koju je protok vode sporiji nego kroz sustav širokih kanala. Široki kanali su najveća posebnost krša u odnosu na ostale vrste terena, a u dimenzijama variraju od proširenih pukotina sve do špilja. Voda kroz široke kanale protječe velikom brzinom, a tokovi vode u njima su često turbulentni. Iako je volumen kanala u vodonosniku manji u odnosu na volumen porozne matrice, kroz sustav širokih kanala može protjecati daleko veća količina vode nego što se iscijedi kroz poroznu matricu. Može se reći da matrica služi za akumulaciju, a sustav kanala za transport vode (prema Atkinsonu 1977, kao što navodi Bonacci, 1987).

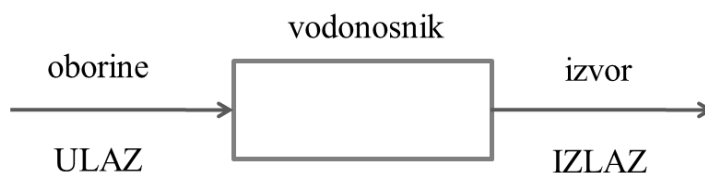
Prema tome dolazi li podzemna voda iz sustava širokih kanala ili iz porozne matrice, tok vode se dijeli na brzi i bazni tok. Brzi tok je posljedica infiltracije oborine s terena kroz ponore (direktna infiltracija), dok bazni tok predstavlja vodu koja u podzemlje dolazi difuznom infiltracijom tj. mehanizmom sporog cijedenja kroz male pukotine (Slika 1.2.1). Bazni tok čini ukupan tok vode na stalnim krškim izvorima u vrijeme niskih vodostaja (Bonacci, 1987).



Slika 1.2.1. Krški vodonosnik. Modificirano prema IAH, 2013.

Krški vodonosnik je izrazito osjetljiv na onečišćenja. Sloj tla koji se nalazi na krškim stijenama je tanak, a često se nailazi i na potpuno ogoljene dijelove što omogućuje gotovo izravno poniranje oborine u podzemlje. Prirodni procesi poput samopročišćavanja, manje su učinkoviti u krškim u odnosu na vodonosnike međuzrnske poroznosti. Za krške vodonosnike karakteristična je jaka i brza reakcija na jake kiše i naglo topljenja snijega. Protok na izvorima tada može u kratkom vremenu naglo porasti, što za posljedicu može imati drastičnu promjenu kakvoće vode.

Uz uporabu mnogobrojnih tehnika istraživanja, izrazita kompleksnost krških vodonosnika zahtjeva i korištenje pojednostavljenih modela za analizu mjerenjem dobivenih podataka. Primjer takvog modela je model crne kutije prikazan na Slici 1.2.2 (Bonacci, 1987, Maloszewski i sur., 2002b; Žugaj, 2000). U modelu crne kutije do zaključaka o funkcioniranju vodonosnika dolazi se na osnovu poznatih podataka o ulazu u vodonosnik (npr. izotopni sastav oborine) i podacima o izlazu iz vodonosnika (npr. izotopni sastav podzemne vode).



Slika 1.2.2. Shematski prikaz modela crne kutije.

1.3. Osnove izotopne hidrologije

Izotopi su atomi istog elementa koji imaju jednak broj protona i različit broj neutrona u jezgri, odnosno imaju jednak atomski broj ali se razlikuju po masenom broju. Izotopi mogu biti stabilni ili radioaktivni. Ovom radnjom obuhvaćeno je istraživanje krškog vodonosnika pomoću stabilnih izotopa vodika i kisika te se u daljnjem tekstu govori samo o njima.

Vodik ima dva stabilna izotopa ^1H i ^2H koji su u prirodi različito zastupljeni: ^1H čini 99,985 % ukupnog stabilnog vodika, dok preostalih 0,015 % čini ^2H (Mook, 2001). Kisik ima tri stabilna izotopa: ^{16}O , ^{17}O i ^{18}O , pri čemu je ^{16}O najzastupljeniji (čini 99,76 % ukupnog stabilnog kisika), dok su ^{17}O i ^{18}O zastupljeni sa 0,035 % odnosno 0,204 % u ukupnom stabilnom kisiku (Mook, 2001). S obzirom na broj stabilnih izotopa kisika i vodika, molekula vode može imati devet različitih konfiguracija od kojih su u prirodi najzastupljenije: $^1\text{H}^1\text{H}^{16}\text{O}$, $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ i $^1\text{H}^1\text{H}^{18}\text{O}$.

Razlike u masi atomskih jezgri izotopa za posljedicu imaju razlike u:

- energijama vezanja zbog kojih se javljaju različite fizikalne i kemijske osobine molekula koje sadrže različite izotope istog elementa (primjer fizikalnih osobina najzastupljenijih stabilnih konfiguracija molekula vode dan je u Tablici 1.3.1), i
- brzinama molekula koje sadrže različite izotope: teže molekule imaju manju brzinu difuzije i manju frekvenciju sudara u odnosu na lakše molekule.

Tablica 1.3.1. Fizikalne osobine najzastupljenijih stabilnih konfiguracija molekule vode (Srzić, 1981).

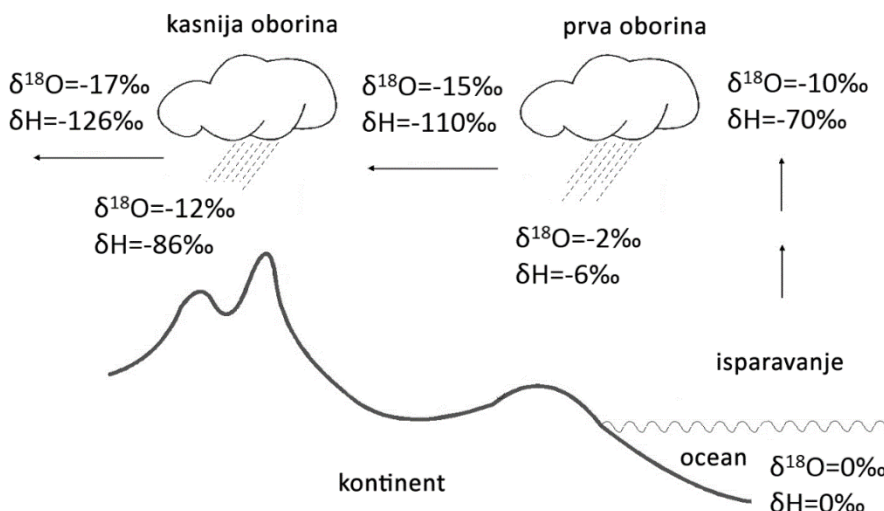
| Svojstvo | $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ | $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ | $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ |
|--|-----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| gustoća (20 °C) (g/cm ³) | 0,997 | 1,1051 | 1,1106 |
| temperatura najveće gustoće (°C) | 3,98 | 11,24 | 4,3 |
| temperatura tališta (101 kPa) (°C) | 0 | 3,81 | 0,28 |
| temperatura vrelišta (101 kPa) (°C) | 100 | 101,42 | 100,14 |
| tlak para (100 °C) (kPa) | 101,32 | 96,21 | - |
| koeficijent viskoznosti (20 °C) (mPas) | 1,002 | 1,247 | 1,056 |

Razlike u energiji vezanja i u brzini difuzije molekula uzrokuju izotopnu frakcionaciju, odnosno razlike u zastupljenosti stabilnih izotopa na početku i na kraju fizikalne, kemijske ili biološke reakcije. Za izotopnu hidrologiju najvažnije su ravnotežna i kinetička frakcionacija (Clark i Fritz, 1997). Do ravnotežne frakcionacije dolazi u sustavima koji su u kemijskoj ravnoteži. Primjer ravnotežne frakcionacije je frakcionacija koja se javlja u oblacima prilikom kondenzacije vodene pare: teži izotopi se koncentriraju u tekućoj fazi, a preostala vodena para postaje osiromašena izotopima ^2H i ^{18}O (USGS, 2013a). Kruta oborina, poput snijega ili tuče, osiromašena je teškim izotopima u odnosu na kišu, što reflektira nižu temperaturu pri kojoj su se javili ravnotežni uvjeti u oblaku (Darling i sur., 2005). Kod sustava koji nisu u kemijskoj ravnoteži javlja se kinetička frakcionacija. U hidrološkom ciklusu ova vrsta frakcionacije je prisutna u slučaju isparavanja vode u uvjetima u kojima je vlažnost zraka $< 100\%$ ili se para vrlo brzo odvaja od vodenog tijela koje isparava (USGS, 2013a). Kod kinetičke frakcionacije reaktant postaje obogaćen, a produkt osiromašen težim izotopom. Primjer kinetičke frakcionacije je i frakcionacija koja se javlja kod difuzije molekula plina u vakuum (Clark i Fritz, 1997).

Rezultati mjerenja stabilnih izotopa izražavaju se pomoću δ vrijednosti koja je definirana kao razlika omjera zastupljenosti težeg i lakšeg stabilnog izotopa u uzorku (R_{uzorak}) i tog omjera u standardu (R_{standard}), normalizirana s omjerom u standardu (R_{standard}) :

$$\delta (\text{‰}) = (R_{\text{uzorak}}/R_{\text{standard}}) - 1 \quad (1.2.1)$$

δ vrijednosti vodika ($\delta^2\text{H}$) i kisika ($\delta^{18}\text{O}$) u vodi izražavaju su prema Međunarodnom standardu VSMOW2 (IAEA, 2009a). δ vrijednost može biti pozitivna ili negativna: pozitivnu vrijednost imaju uzorci sa većom zastupljenosti težeg izotopa u usporedbi sa standardom (uzorak je obogaćen težim izotopom, uzorak je 'teži'), dok negativna vrijednost ukazuje na to da je u uzorku manja zastupljenost težeg izotopa u odnosu na standard (uzorak je osiromašen težim izotopom, uzorak je 'lakši'). Uzorak će imati $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti jednake 0 ‰ ako mu je izotopni sastav jednak izotopnom sastavu standarda.



Slika 1.3.1. Shematski prikaz atmosferskog dijela hidrološkog ciklusa s istaknutim promjenama vrijednosti $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ vode u ovisnosti o udaljenosti od oceana (modificirano prema Brand i Coplen, 2012).

Budući da do najznačajnijih promjena zastupljenosti izotopa dolazi prilikom promjene faza, varijacije izotopnog sastava vode javljaju se gotovo isključivo u atmosferskom dijelu hidrološkog ciklusa. Tako će vodena para iznad velikih vodenih tijela biti osiromašena teškim izotopima u odnosu na vodeno tijelo koje isparava, a kako se voda kondenzira od oblaka do oborine, teži izotopi će se koncentrirati u tekućoj fazi koja će zbog toga postati obogaćena teškim izotopima u odnosu na preostalu vodenu paru (Clark i Fritz, 1997; Mook, 2001). To za posljedicu ima različit izotopni sastav oborine u vremenskoj i prostornoj raspodjeli: što se više vode kondenzira iz zračnih masa, one postaju sve osiromašenije teškim izotopima (^2H i ^{18}O) i zato je svaka sljedeća oborina negativnija u odnosu na prethodnu (Slika 1.3.1). Važnu ulogu u prihranjivanju vodonosnika ima i topljenje snijega. Dva glavna procesa koja uzrokuju promjenu izotopnog sastava za vrijeme topljenja snijega jesu sublimacija i miješanje snijega s vodom dobivenom njegovim otapanjem. Oba procesa rezultiraju time da je voda dobivena otapanjem snijega obogaćena teškim izotopima u odnosu na snijeg (Dietermann i Weiler, 2013; Feng i sur., 2002). Kada se oborinska voda nađe u podzemlju njezin izotopni sastav ostaje nepromijenjen, osim u slučaju visoko-temperaturnih termalnih voda (Araguas-Araguas i sur., 2000). U područjima umjerene klime, promjene izotopnog sastava podzemne vode vezane su uz miješanje vodnih masa različitih $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti (McGuire i McDonnell, 2007).

$\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti u vodama oborinskog podrijetla linearno su korelirane (Craig, 1961; Dansgaard, 1964). Craig (1961) je tu linearnu povezanost proučavao na globalnoj razini: koristio je oko 400 uzoraka oborine i površinskih voda prikupljenih na različitim dijelovima svijeta (uključujući rijeke i jezera istočne Afrike te snijeg i led sa Arktika i Antarktika). Craigova jednadžba pravca regresije, za vode koje nisu bile pod utjecajem isparavanja, glasi:

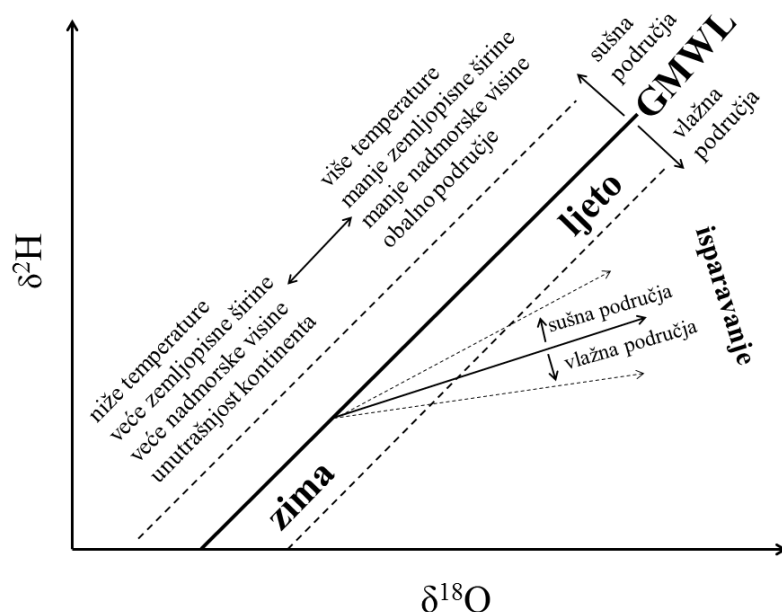
$$\delta^2\text{H}=8\cdot\delta^{18}\text{O}+10\text{ ‰} \quad (1.2.2)$$

i kasnije je nazivana Globalnom Linijom Meteorske Vode (GMWL). U istom radu, Craig ističe da se voda s vrlo negativnim izotopnim vrijednostima javlja u hladnim predjelima, dok su uzorci s vrijednostima bliskim vrijednosti oceanske vode (0 ‰) karakteristični za tropske krajeve, što ima ključnu ulogu u određivanju podrijetla voda (Clark i Fritz, 1997). GMWL vrijedi na globalnoj razini i može se smatrati da predstavlja srednju vrijednost mnogo Lokalnih Linija Meteorske Vode (LMWL). Lokalna Linija Meteorske Vode (LMWL) dana je jednadžbom pravca regresije između $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti uzoraka oborine na određenom području. LMWL se od GMWL-a može razlikovati po vrijednostima koeficijenta smjera pravca i odsjeka na ordinatnoj osi (Slika 1.3.2). Te razlike su posljedica varijacija klimatskih uvjeta (npr. temperature i relativne vlažnosti zraka) i razlika u geografskim parametrima (različite nadmorske visine i zemljopisne širine) područja s kojeg potječe oborina (Rozanski i sur., 1993; Mook, 2001). Na osnovu analiza izotopnog sastava oborine s područja Mediterana definirane su linije meteorske vode za istočni Mediteran (EMMWL) i zapadni Mediteran (WMMWL) (Gat i Carmi, 1970, kako navode Petrella i Celico, 2013; Celle-Jeanton i sur., 2001):

$$\text{EMMWL: } \delta^2\text{H}=8\cdot\delta^{18}\text{O}+22\text{ ‰} \quad (1.2.3)$$

$$\text{WMMWL: } \delta^2\text{H}=8\cdot\delta^{18}\text{O}+13,7\text{ ‰}. \quad (1.2.4)$$

Lokalna linija podzemne vode (LGWL) dana je jednadžbom pravca regresije između $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ u podzemnoj vodi uzorkovanoj na određenom području. Usporedbom GMWL, LMWL i LGWL dobivaju se informacije o podrijetlu lokalne podzemne vode.



Slika 1.3.2. Shematski prikaz utjecaja hidroloških procesa i geografskog podrijetla na $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti oborine (modificirano prema SAHRA, 2013).

Suvišak deuterija (d) u izotopnu hidrologiju je uveo Dansgaard (1964), a određen je relacijom:

$$d = \delta^2\text{H} - 8 \cdot \delta^{18}\text{O}. \quad (1.2.5)$$

Regionalne razlike u suvišku deuterija posljedica su razlika u temperaturi površine mora, brzinama vjetra i vlažnosti zraka za vrijeme primarnog isparavanja (Gat, 2006; Merlivat i Jouzel, 1979). To je razlog zbog kojeg se i suvišak deuterija koristi u određivanju geografskog podrijetla oborine. Vrijednosti suviška deuterija oko 10‰ su karakteristične za oborinu koja potječe s Atlantskog Oceana, dok oborina mediteranskog podrijetla ima više vrijednosti (Cruz-San Julian i sur., 1992; Gat i Carmi, 1987). Iz jednadžbi za EMMWL (1.2.3) i WMMWL (1.2.4) se vidi da se suvišak deuterija na području Mediterana mijenja od 22‰ na istoku, do 14‰ na zapadu, što je posljedica povećanja utjecaja atlantskih zračnih masa na zapadnom području Mediterana. Analitička pogreška za suvišak deuterija računa se prema:

$$u(d) = \sqrt{(u(\delta^2\text{H}))^2 + 8 \cdot (u(\delta^{18}\text{O}))^2} \quad (1.2.6)$$

gdje su $u(\delta^2\text{H})$ i $u(\delta^{18}\text{O})$ pogreške mjerenja za $\delta^2\text{H}$, odnosno $\delta^{18}\text{O}$.

Snažan utjecaj temperature zraka na izotopni sastav oborine rezultira sezonskim i visinskim učincima. Sezonski učinak tj. pozitivnije $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti u ljetnoj oborini u

odnosu na vrijednosti u zimskoj oborini, posljedica su viših temperatura kondenzacije u ljeti nego u zimi (Dansgaard, 1964). Ako su i u oborini i u podzemnoj vodi uočene sezonske oscilacije izotopnog sastava, omjeri amplituda tih oscilacija mogu se koristiti za izračun srednjeg vremena zadržavanja vode u podzemlju (McGuire i McDonnell, 2006; Stichler i sur., 1997). Visinski učinak očituje se u manjoj zastupljenosti ^2H i ^{18}O u oborini s većih nadmorskih visina, a vezan je uz smanjenje temperature zraka s nadmorskom visinom. Vertikalni gradijent osiromašenja oborine težim izotopom s porastom nadmorske visine izračunat za određeno područje, uz dobro poznavanje geografskih obilježja područja i izotopnog sastava podzemne vode, koristi se za određivanje srednje visine prihranjivanja podzemne vode (Fritz i Fontes, 1980).

Stabilni izotopi našli su svoju uporabu i u tzv. razdvajanju hidrograma u kojem se razdvajaju različite komponente vode prisutne u ukupnom protoku (Klaus i McDonell, 2013). Tako se korištenjem dvokomponentnog modela miješanja vode (EMMA, engl. end member mixing analysis) mogu odrediti udjeli 'stare' (f) i 'nove' ($1-f$) vode u ukupnom toku:

$$\delta^{18}\text{O}_T = f \cdot \delta^{18}\text{O}_S + (1-f) \cdot \delta^{18}\text{O}_N \quad (1.2.7)$$

gdje je $\delta^{18}\text{O}_T$ δ vrijednost kisika u toku vode na izvoru nakon oborinskog događaja, $\delta^{18}\text{O}_S$ δ vrijednost kisika 'stare' vode, odnosno vode koja je istjecala na izvoru prije promatranog oborinskog događaja te je $\delta^{18}\text{O}_N$ δ vrijednost 'nove' vode tj. vode oborinskog događaja. Za 'staru' vodu obično se uzima voda baznoga toka, a oborinski događaji (koji predstavljaju 'novu' vodu) najpogodniji za ovu vrstu modeliranja se javljaju u vrijeme kada nakon sušnog razdoblja padnu velike količine kiše (Trček, 2003). Na taj način se osigurava da nakon oborinskog događaja na izvoru izlazi voda koja je mješavina baznog toka i novoinfiltrirane oborine iz samog događaja.

U hidrološkim istraživanjima, zbog razdoblja aktivnog prihranjivanja u hladnom dijelu godine (kada vegetacija miruje i kada je učinak evapotranspiracije zanemariv) i pražnjenja vodonosnika u toplom dijelu godine (u kojem je vegetacija aktivna, a učinak evapotranspiracije jak), prednost se daje hidrološkoj godini u odnosu na kalendarsku godinu (USGS, 2013b). Hidrološka godina je razdoblje koje započinje 1. listopada tekuće godine i traje do 30. rujna iduće godine. Označava se godinom u kojoj završava (ona godina koja uključuje 9 od ukupno 12 mjeseci hidrološke godine) i dijeli se na hladni dio koji traje od listopada do ožujka, i na topli dio od travnja do rujna.

1.4. Stabilni izotopi u hidrologiji krša Hrvatske

U istraživanju krških vodonosnika poznavanje $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ u vodi služi za: razumijevanje procesa prihranjivanja krškog vodonosnika (Greene, 1997; Kohfahl i sur., 2008; Vandenschrick i sur., 2002), procjenu miješanja različitih vodnih masa (Long i Putnam, 2004; Maloszewski i sur., 2002a,b; Perrin i sur., 2003; Schwarz i sur., 2008), razumijevanje međudjelovanja površinskih i podzemnih voda (Katz i sur., 1997), procjenu srednje visine prihranjivanja (Barbieri i sur., 2005; Charideh i Rahman, 2007), određivanje podrijetla vode na krškim izvorima (Andreo i sur., 2004; Einsiedl i sur., 2009), itd. Za interpretaciju prirodnih obilježivača (u koje se osim stabilnih ubrajaju i radioaktivni izotopi), razvijeni su kompjutorski programi poput NETPATH-a (USGS, 2013c) i FLOWPC-a (IAEA, 2013a). Ti programi, između ostaloga, omogućuju izračun udjela različitih vodnih masa u krškom sustavu i određivanje srednjeg vremena zadržavanja vode u krškom podzemlju. Uporaba spomenutih programa temelji se na matematičkim modelima koji, uz poznavanje izotopnog sastava oborine i podzemne vode, zahtijevaju i dodatne hidrološke informacije. Iako se za izračun udjela stare i nove vode u ukupnom toku vode i u kršu ponekad koristi dvokomponentni model miješanja (EMMA) (Lee i Krothe, 2001; Petrella i Celico, 2013; Trček, 2003), te rezultate treba uzeti s velikim oprezom jer uporaba EMMA-e može rezultirati precjenjivanjem udjela bazne, odnosno stare vode (Kiraly, 2002).

O mjerenjima izotopnog sastava oborine na krškom području Republike Hrvatske izvještavali su Vreča i sur. (2006) i Horvatinčić i sur. (2005). Mjerenje $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ vrijednosti oborine obavljeno je na Jožef Štefan Institutu u Sloveniji. Oba rada donose rezultate analiza mjesečnih uzoraka oborine prikupljenih u razdoblju od 2001. do 2003. na sljedećim lokacijama krškog dijela Republike Hrvatske: Malinska, Zavižan, Zadar, Komiža i Dubrovnik. U radu Vreče i sur. (2006) u analizu su uključene i postaje Portorož i Kozina (Slovenija) koje se također nalaze na Dinaridskom krškom području. U izotopnom sastavu oborine uočene su sezonske varijacije s najvišim vrijednostima u ljeti i najnižim vrijednostima u zimi. $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti oborine za Sjeverni Jadran tj. za postaje Portorož i Kozinu, kreću se od -13,8 ‰ do -1,6 ‰. Za svaku od navedenih lokacija izračunate su LMWL čije se vrijednosti koeficijenta smjera pravca nalaze u rasponu od 6,9 do 7,7, a vrijednosti odsječaka na ordinatnoj osi kreću se od 5,1 ‰ do 10,5 ‰. Izračunat visinski gradijent za $\delta^{18}\text{O}$ za Sjeverni Jadran iznosi -0,3 ‰/100 m.

U radu Roller-Lutz i sur. (2013), autori se koncentriraju na analizu izotopnog sastava oborine na Kvarnerskom području. U istraživanje je uključeno osam postaja za mjesečno prikupljanje oborine koje su grupirane u dvije skupine: skupinu postaja na planini Učka i skupinu postaja koje pokrivaju područje od Kastva do Fužinskog Benkovca. Nadmorske visine postaja kreću se od 2 m do 1381 m na Učki te od 28 m do 873 m za ostale postaje. Uzorci su prikupljeni od studenog 2008. do listopada 2010. godine. Najpozitivnije $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti izmjerene su u uzorcima oborine prikupljenim u ljeti ($\approx -4\text{ ‰}$), a najnegativnije u zimskoj oborini ($\approx -12\text{ ‰}$). Za obje grupe postaja izračunat je visinski gradijent od $-0,2\text{ ‰}/100\text{ m}$, a autori su utvrdili i postojanje visinskog učinka za vrijednosti suviška deuterija. Lokalne linije meteorske vode za obje skupine postaja imaju koeficijent smjera pravca približno 7,1, a odsječak na ordinatnoj osi iznosi približno 6 ‰ .

Na području krških vodonosnika Republike Hrvatske, mjerenje $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ bilo je uključeno u istraživanja Plitvičkih jezera i sliva rijeke Une (Babinka, 2007), sliva rijeke Gacke (Lukač Reberski i sur., 2013; Mandić i sur., 2008), sliva Jadra i Žrnovnice (Kapelj i sur., 2012), izvora na otoku Krku (Horvatinčić i sur., 2000), jezera Vrana i izvora na otoku Cresu kao i nekoliko izvora na širem riječkom području (Hertelendi i sur., 1997) te pograničnih slivova između Hrvatske i Slovenije (Biondić i sur., 2002; Geološki zavod Slovenije, 2004; IGI 2004).

Babinka u doktorskoj disertaciji (2007) stabilne izotope vodika i kisika koristi za određivanje podrijetla podzemne vode, povezanosti među krškim vodonosnicima, utvrđuje učinak isparavanja na izotopni sastav jezerske vode te određuje srednje vrijeme zadržavanja vode u podzemlju na osnovu kojega procjenjuje i kapacitet pohranjivanja vode u vodonosniku. Svoje istraživanje Babinka temelji na mjesečnim uzorcima kišnice s jedne lokacije i mjesečnim uzorcima jezerske, izvorske i riječne vode prikupljenim od 2003. do 2005. godine, u kojima su osim $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$, mjereni i ^3H , ^3He , ^4He , ^{20}Ne te CFC/SF₆. Mjerenje $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti provedeno je na Leibnitzovom institutu za primijenjene geoznanosti u Hanoveru (SR Njemačka).

Na osnovu poznavanja $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ mjesečnih uzoraka prikupljenih na izvorima rijeke Gacke u razdoblju od travnja 2005. do prosinca 2006. godine (ukupno 42 uzorka podzemne vode i kišnice) Mandić i sur. (2008) odredili su podrijetlo oborine i podzemne vode na području sliva rijeke Gacke te su odredili visinske razlike između srednjih područja prihranjivanja pojedinih izvora. Lukač Reberski i sur. (2013) koriste $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti uzoraka prikupljenih u nepravilnim vremenskim razmacima od 2003. do 2008. za izračun

apsolutnih visina pretežitog područja prihranjivanja izvora Majerovo, Tonković i Pečina (izvori rijeke Gacke).

Kapelj i sur. (2012) su, na osnovu vrijednosti mjesečnih uzoraka prikupljenih tijekom dvije godine na izvorima slivova Jadra i Žrnovnice, rijeka Krke i Cetine i priobalnog vodonosnika Pantan (ukupno 9 izvora) te mjesečnih uzoraka s kišomjera Dugopolje, dali procjenu podrijetla tih izvorskih voda. $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti određene su na Joanneum Institutu u Grazu (Austrija). Koristeći visinski gradijent za $\delta^{18}\text{O}$ od -0,3 ‰/100 m i referentnu vrijednost jednog od izvora za koji je utvrđen ujednačen izotopni sadržaj u toku jedne hidrološke godine i za koji je pretpostavljeno da ima dobro definiran sliv, autori su utvrdili da pojedini izvori dijele zajedničko područje prihranjivanja.

Stabilni izotopi vodika i kisika korišteni su za određivanje lokacija infiltracije podzemnih vode u more Puntarskog zaljeva na otoku Krku (Horvatinčić i sur., 2000). Podzemna krška voda (7 izvora i dvije akumulacije) uzorkovana je u srpnju i kolovozu 1998. godine te u siječnju 1999. godine (ukupno 16 uzoraka), dok je morska voda uzorkovana u kolovozu (25 lokacija) i listopadu 1998. godine (12 lokacija) te u siječnju 1999. godine (20 lokacija). Sezonske varijacije u izotopnom sastavu uočene su i za morsku i podzemnu vodu: negativnije vrijednosti javile su se u hladnom dijelu, a pozitivnije vrijednosti u toplom dijelu hidrološke godine. δ vrijednosti uzoraka određene su u hidrološkom laboratoriju Međunarodne agencije za atomsku energiju u Beču (Austrija).

Hertelendi i sur. (1997) su u razdoblju od listopada 1992. do svibnja 1994. godine u tjednim intervalima uzorkovali vodu Vranskog jezera na otoku Cresu (na površini jezera i na 40 m dubine). Uz jezersku vodu u istom periodu prikupljani su i mjesečni uzorci oborine. U jezerskoj vodi i u oborini uočene su sezonske varijacije izotopnog sastava: pozitivnije vrijednosti u toplom dijelu hidrološke godine u odnosu na vrijednosti u hladnom dijelu hidrološke godine.

Uz radove koji donose prve rezultate istraživanja obuhvaćenog ovom radnjom (Mance i sur., 2011; Mance i sur., 2012; Mance i sur., 2013) rezultati mjerenja $\delta^{18}\text{O}$ i/ili $\delta^2\text{H}$ vrijednosti oborine, izvorskih i površinskih voda šireg riječkog područja objavljeni su i u radovima Hertelendija i sur. (1997) i Biondića i sur. (2002) te u izvještajima Instituta za geološka istraživanja (IGI, 2004) i Geološkog zavoda Slovenije (2004), koji se tiču uzorkovanja obavljenih u projektu COST Action 65 i u sklopu proučavanja pograničnih vodonosnika između Republike Slovenije i Republike Hrvatske.

Hertelendi i sur. (1997) su uz spomenuto istraživanje na otoku Cresu uzorkovali i izvore na širem riječkom području. Uzorkovanja su obavljena dva puta (početkom sušnog razdoblja 1992. i 1993. godine). Rezultati mjerenja $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti (koje su određene na Institutu za nuklearna istraživanja u Debrecenu u Mađarskoj) s Izvora Rječine, Zvira, bunara 6 u Martinšćici te izvora Perila i Dobrice uspoređeni su s rezultatima dobivenim na Vranskom jezeru na Cresu. Negativnije vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ na izvorima u odnosu na jezersku vodu objašnjene su višom nadmorskom visinom prihranjivanja i dominantnim prihranjivanjem zimskom oborinom.

Proučavanje pograničnih vodonosnika između Slovenije i Hrvatske zajednički su proveli Institut za geološka istraživanja (današnji Hrvatski geološki institut) i Geološki zavod Slovenije. Za potrebe tog istraživanja mjerene su δ vrijednosti kisika i vodika u vodama izvora u Istri, Sloveniji te na području Kvarnera (Izvor Rječine i Zvir). Rezultate istraživanja objavili su Biondić i sur. (2002). Autori su dali grafički prikaz odnosa $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ vrijednosti u izvorskim vodama, na kojem je naznačeno da izotopne vrijednosti idu ka negativnijima kako raste nadmorska visina zaleđa pojedinog izvora. U Izvješću Odsjeka za hidrogeologiju Geološkog zavoda Slovenije (2004) podatci o δ vrijednostima kisika svih izvora uključenih u istraživanje prikazani su stupčastim dijagramom. Pomoću dobivenih rezultata za $\delta^{18}\text{O}$ i korištenjem visinskog gradijenta od $-0,3 \text{ ‰}/100 \text{ m}$ određene su srednje visine prihranjivanja izvora. U Izvješću Instituta za geološka istraživanja (2004) dani su rezultati mjerenja $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti baznog toka Izvora Rječine i Zvira koji je sezonski uzorkovan od 2001. do 2003. godine (7 podataka za svaki izvor). Uz grafički prikaz odnosa $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ identičan onome iz rada Biondića i sur. (2002), grafički je prikazana i prosječna nadmorska visina područja prihranjivanja izvora koja je izračunata prema prosječnoj vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ izvorske vode i gradijentu od $-0,3 \text{ ‰}/100 \text{ m}$. Navedeni gradijent određen je pomoću srednje $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode dva površinska vodotoka za koje je od prije bila poznata srednja nadmorska visina prihranjivanja. Mjerenje δ vrijednosti obavljeno je na Joanneum Institutu u Grazu (Austrija).

Osnovne značajke nabrojanih istraživanja, a koja uključuju rezultate mjerenja $\delta^2\text{H}$ i/ili $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti u vodi (izvori, oborina, površinske vode) na krškom području Republike Hrvatske, jesu: rijetka uzorkovanja izvora (sezonska ili mjesečna), rijetka mreža za uzorkovanje oborine (izuzev one koju su koristili Roller-Lutz i sur., 2013), u istraživanjima nisu dani geokemijski modeli (npr. dvokomponentni modeli miješanja), a mjerenja δ vrijednosti su obavljena izvan Republike Hrvatske (izuzetak čine istraživanja u kojima je sudjelovao SILab-a Rijeka).

1.5. Primjena stabilnih izotopa u medicini: metoda dvostruko obilježene vode

U medicini, stabilni izotopi vodika i kisika koriste se kao obilježivači za potrebe određivanja ukupne količine vode u tijelu, mjerenja količine unutarstanične i vanstanične tekućine, proučavanja dinamike izmjene vode u organizmu te određivanja ukupnog utroška energije organizma (Abrams i Wong, 2003; IAEA, 1990; IAEA, 2009b).

Kod metode dvostruko obilježene vode, koja se koristi za određivanje ukupne potrošnje energije, u organizam ispitanika unosi se voda poznatih $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti (doza). Unesena voda se miješa s vodom u organizmu, a do eliminacije unesenih obilježivača (^{18}O i ^2H) najvećim dijelom dolazi zbog disanja i mokrenja. Prvi rad u kojem su prezentirani rezultati primjene metode dvostruko obilježene vode objavili su Lifson i suradnici 1949. godine. To su bili rezultati primjene metode na malim životinjama, dok su prvi rezultati primjene metode za izračun ukupnog utroška energije ljudskog organizma obavljeni 1980-tih (Speakman, 1998). Od tada su o ovoj metodi objavljene knjige (Abrams i Wong, 2003; IAEA, 1990; IAEA, 2009b), disertacije (Calabro, 2011; Hagfors, 2003; Waling, 2011; itd.) i mnogobrojni članci (Bradley i sur., 2012; Butte i sur., 2004; Luke i sur., 2005; Schoeller, 1998; Speakman, 2005; Tooze i sur., 2007; itd.).

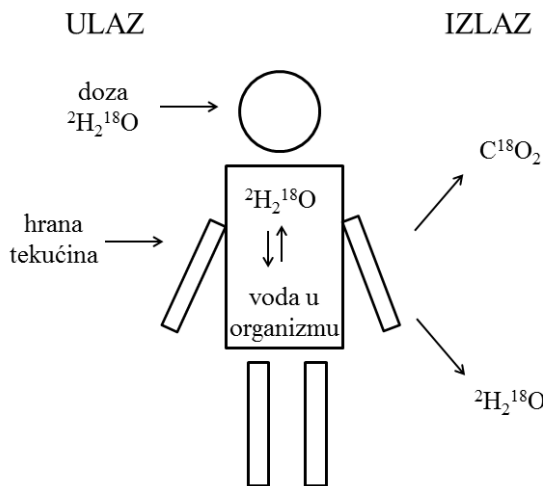
Prednosti metode dvostruko obilježene vode su:

- korištenje stabilnih izotopa koji, za razliku od radioaktivnih izotopa, nemaju štetnih posljedica za ljudsko zdravlje;
- za unošenje dva obilježivača u organizam koristi se samo jedna doza;
- kao uzorak se može koristiti svaka tjelesna tekućina (mokraća, krv, znoj, slina, majčino mlijeko, pare izdaha);
- za mjerenje su dovoljni mali uzorci tjelesnih tekućina (ml);
- metoda može biti potpuno neinvazivna;
- ispitanici nisu hospitalizirani i samo ispitivanje ne utječe na njihov svakodnevni život.

Pretpostavke na kojima se temelji metoda dvostruko obilježene vode jesu (IAEA, 2009b):

- volumen ukupne vode u tijelu se ne mijenja u toku mjerenja;
- ^2H i ^{18}O obilježavaju samo H_2O i CO_2 u organizmu;

- prirodna razina ^2H i ^{18}O u organizmu je stalna u vremenu trajanja mjerenja, i
- ^2H i ^{18}O gube se samo kroz tekućinu i disanjem.



Slika 1.5.1. Shematski prikaz principa metode dvostruko obilježene vode.

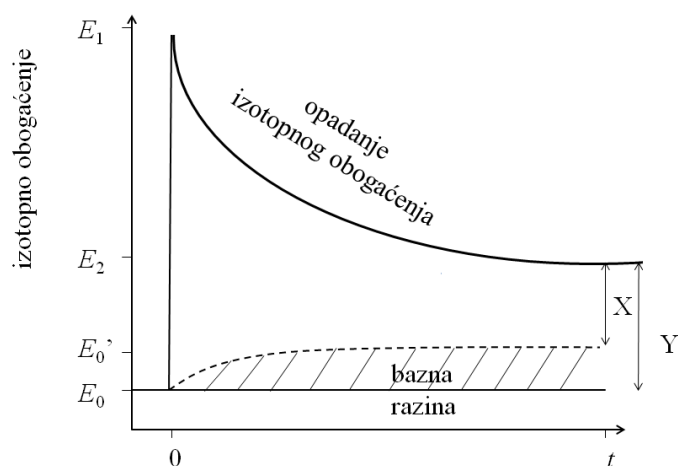
Metoda dvostruko obilježene vode zasniva se na činjenici da se ^{18}O iz tijela gubi disanjem i gubitkom vode, dok se ^2H gubi samo eliminacijom vode iz organizma (Slika 1.5.1). Razlika u brzini eliminacije ^2H i ^{18}O koji su istovremeno unijeti u organizam, daje podatak o proizvodnji CO_2 , a time i indirektan podatak o potrošnji energije (Schoeller, 1998; Speakman, 1998). Brzina eliminacije pojedinog izotopa (k) računa se prema relaciji:

$$k = \frac{\ln(E_1 - E_0) - \ln(E_2 - E_0)}{t} \quad (2.3.1)$$

gdje je E_0 -bazna razina izotopa u organizmu, E_1 -razina obogaćenja nakon uzimanja doze, E_2 -razina obogaćenja na kraju primjene metode dvostruko obilježene vode i t -vrijeme od trenutka unošenja doze do posljednjeg uzimanja uzorka.

Ukupni oslobođeni CO_2 iz organizma računa se prema: $r_{\text{CO}_2} = \text{TBW} \cdot (k_{\text{O}} - k_{\text{H}}) / 2$, gdje su k_{O} i k_{H} brzine eliminacije kisika i vodika iz organizma, dok je TBW ukupna količina vode u tijelu (koja se može odrediti antropometrijski, primjenom bioimpedancije, ali i korištenjem radioaktivnih ili stabilnih izotopa).

Kako su ^2H i ^{18}O već prisutni u organizmu, promjene izotopnog obogaćenja do kojeg je došlo zbog unošenja obilježivača mogu se detektirati samo u odnosu na prirodnu (baznu) razinu izotopa E_0 . Zbog pretpostavke da je prirodna razina ^2H i ^{18}O u organizmu stalna u



2. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA I PRIKUPLJENI UZORCI

2.1. Hidrogeologija područja istraživanja

Područje istraživanja nalazi se u sjeverozapadnim Dinaridima i proteže se od obale Kvarnerskog zaljeva, preko dijela planinskog masiva Gorskog Kotara do južnog dijela Republike Slovenije uz granicu s Republikom Hrvatskom (Slika 2.1.1. A). U ovoj radnji analizirana su dva, po vodnim resursima, najznačajnija sliva Kvarnerskog zaljeva: sliv Rječine, Zvira i Martinšćice te sliv priobalnih izvora u Bakarskom zaljevu (Slika 2.1.1. B). Prvi od navedenih slivova ima površinu od oko 500 km², dok se drugi prostire na oko 200 km². Mnogobrojni litološki članovi područja mogu grupirati u tri osnovne skupine: karbonatne stijene, fliš i klastične naslage kvartarne starosti (IGI, 2004). Najveći dio područja izgrađuju karbonatne stijene čiji pukotinski sustavi variraju od milimetarskih sustava do sustava kanala i špilja, flišne naslage su nepropusne i predstavljaju barijeru tečenju podzemne vode, dok klastične naslage imaju slabu mogućnost zadržavanja vode te njihov utjecaj na dinamiku podzemnih voda nije značajan (Slika 2.1.1. C).

Glavno područje prikupljanja i zadržavanja vode nalazi se u planinama Gorskog Kotara (planinski vrhovi viši od 1000 m), a za sliv Rječine, Zvira i Martinšćice ono obuhvaća i masiv slovenskog Snežnika (najviši vrh 1796 m). Područje prihranjivanja zauzima najveći dio oba sliva. Na njemu gotovo sva voda teče podzemno i nema značajnih površinskih tokova. U nižem dijelu slivova, tokovi podzemnih voda određeni su kontaktima fliških i karbonatnih stijena (Biondić, 1973). U zoni fliških stijena najveći dio oborine otječe površinski, a voda koja je slobodno protjecala kroz sustav karbonatnih stijena u ovoj zoni ili izlazi na površinu (Izvor Rječine (RJ), 325 m.n.m.) ili je preusmjerena prema dijelovima područja na kojima fliš nema funkciju barijere. Zona stalnog istjecanja nalazi se u najnižem dijelu slivova i tu se javljaju izvori Zvir (ZV), Martinšćica (MB), Perilo (PER), Dobra (DB) i Dobrica (DBC), kao i manji izvori u gradovima Rijeci i Bakru.

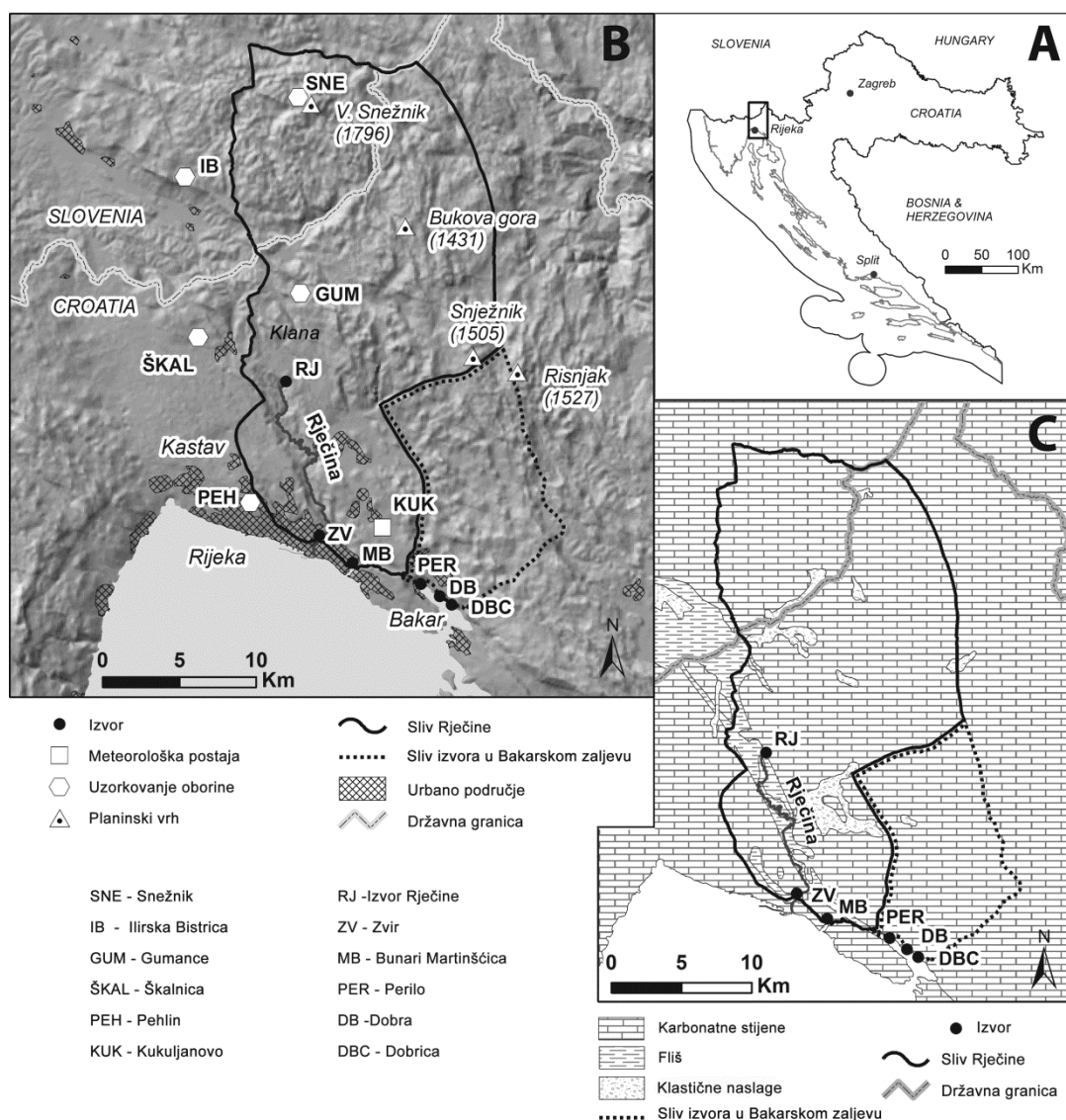
Rezultati geoloških i hidrogeoloških istraživanja područja prihranjivanja Rječine, Zvira i Martinšćice te izvora u Bakarskom zaljevu objavljeni su u magistarskim radovima Biondića (1973) i Dukarića (2002), izvještajima Instituta za geološka istraživanja (IGI, 2004), Geološkog zavoda Slovenije (2004) i Hrvatskih Voda (2009) te mnogobrojnim znanstvenim i

stručnim člancima (Benac i sur., 2003; Biondić i sur., 1997; Biondić i sur., 1998; Biondić, 2000; Horvat i Rubinić, 2006; Lenac i sur., 2011; Kuhta, 1999; Ožanić, 2007, itd.).

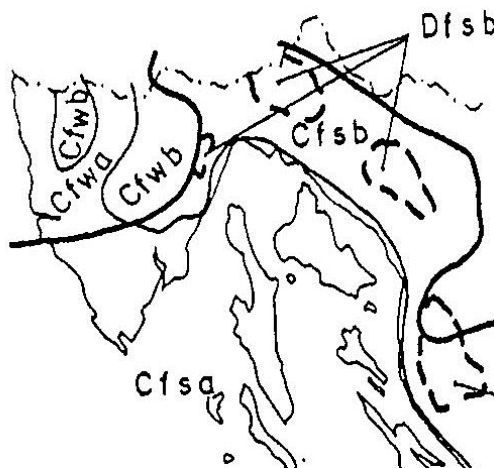
Prvo definiranje granica područja prihranjivanja Izvora Rječine napravili su Biondić i Vulić 1969. godine, a to je ujedno bilo i prvo definiranje područja prihranjivanja na Dinaridskom kršu (Biondić i sur., 1997). U magistarskom radu 'Hidrogeologija područja između Risnjaka i Rijeke' (Biondić, 1973) dan je geološki i hidrogeološki opis sliva Rječine, Zvira i Martinšćice kao i sliva izvora u Bakarskom zaljevu, određene su granice slivova, navedena su fizičko-kemijska svojstva vode te je dana orijentaciona bilanca podzemnih voda.

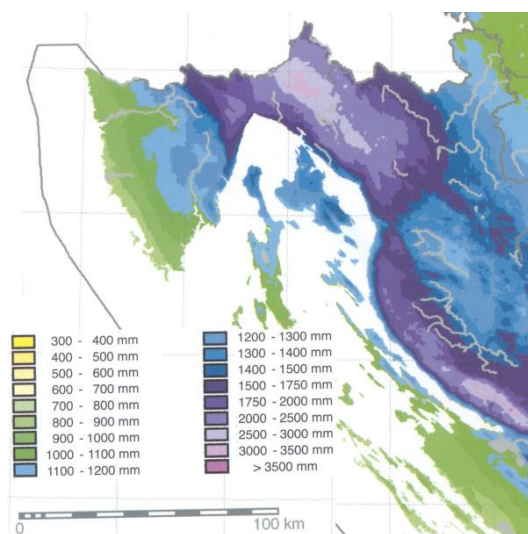
Trasiranje podzemnih tokova vode provodi se kako bi se odredio smjer toka podzemne vode, veličina slivnih područja te brzina podzemnih tokova prema kojima se definiraju zaštitne zone izvorišta pitke vode (IGI, 2004). Za trasiranje mogu poslužiti prirodni obilježivači (npr. stabilni izotopi), a trasiranje pomoću umjetnih obilježivača se najčešće obavlja bojanjem kada se u vodu ubacuje fluorescentna boja (npr. Na-fluorescein). Početkom 1978. godine provedeno je trasiranje sa područja Gumanca u kojem se traser pojavio na Izvoru Rječine, Zviru i Martinšćici (IGI, 2004). Bojanje ponora na području Mlake (u zaleđu Izvora Rječine) dokazalo je da dio vode s planinskog područja teče prema Izvoru Rječine, a drugi dio prema izvorima uz sjeverozapadni rub Grobničkog polja, pri čemu su brzine otjecanja prema Grobničkom polju veće (Biondić i sur., 1978). Osim što se boja se pojavila na Izvoru Rječine, i na izvorima duž sjeverozapadnog ruba Grobničkog polja, boja se pojavila i u zoni stalnog istjecanja na bunarima u Martinšćici. Veza stalnih priobalnih izvora i bušotina na sjeverozapadnom rubu Grobničkog polja s planinskim zaleđem potvrđena je i bojanjem ponora u Trsteniku (Biondić i sur., 1997). Trasiranje mješavinom Na-fluoresceina i NaOH ponora na lokalitetu Črna Draga na slovenskom Snežniku iz 2004. pokazalo je da voda s lokaliteta otječe prema Izvoru Rječine i Zviru, pri čemu je brzina vode veća prema Zviru (IGI, 2004). Istovremeno trasiranje ponora Rupa kod Donjeg Jelenja i bušotine na jugoistočnom rubu Grobničkog polja pokazalo je da se vode s ponora dreniraju prema izvorima u gradu Rijeci, a vode s jugoistočnog dijela Grobničkog polja prema izvorima u Bakarskom zaljevu (HGI, 2009). U spomenutom trasiranju određene su i brzine tečenja podzemne vode prema izvorima Zvir (7,9 cm/s), Perilo (4,25 cm/s), Dobra (2,69 cm/s) i Dobrica (3,41 cm/s). Brzina toka prema Zviru ukazuje na veliku okršenost vodonosnika i postojanje privilegiranih smjerova tečenja podzemne vode prema Zviru. Veća brzina tečenja podzemne vode prema Perilu pokazatelj je veće okršenosti njegovog zaleđa u odnosu na zaleđa Dobre i Dobrice. U slučaju Izvora Rječine trasiranja podzemnih voda pokazala su da neposredno zaleđe izvora

ima povremene prekide sa dubokim zalihama podzemne vode što je uzrok presušivanja izvora u sušnim razdobljima godine (Biondić i sur., 1997). Kuhta (1999) je opisao speleoronilačka istraživanja Izvora Rječine koja su utvrdila postojanje dva hidraulički odvojena kanala, kod kojih je u vrijeme suše prekinuta veza s aktivnim vodonosnikom. U projektu novelacije granica zaštitnih zona vodocrpilišta riječkog vodoopskrbnog sustava, Izvor Rječine, Zvir i bunari u Martinšćici, prema učestalosti i intenzitetu zamućenja, se jasno odvajaju od izvora Bakarskog zaljeva (Hrvatske Vode, 2009).

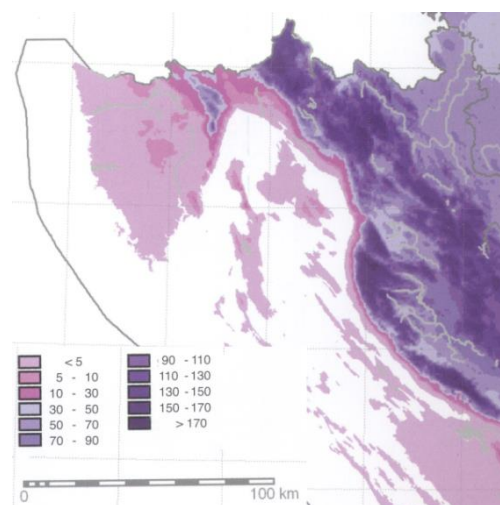


Slika 2.1.1 Područje istraživanja: A) karta Republike Hrvatske sa istaknutim područjem istraživanja (pravokutnik); B) granice proučavanih slivova sa označenim položajima uzorkovanih izvora i kišomjernih stanica; C) raspodjela litoloških struktura na području istraživanja (crtao A. Rubinić).





Slika 2.2.2. Srednja godišnja količina oborine za razdoblje 1961.-1990. (autor M. Perčec Tadić, modificirano prema Zaninović i sur., 2008)



Slika 2.2.3. Srednji godišnji broj dana sa snježnim pokrivačem ≥ 1 cm za razdoblje 1961.-1990. (autor M. Perčec Tadić, modificirano prema Zaninović i sur., 2008)

Gajić-Čapka i suradnici (2004) podijelili su Hrvatsku na trinaest zona i metodom linearne regresije iz 30-godišnjeg niza godišnjih količina oborine (1961.-1990.) odredili vertikalne gradijente koji opisuju promjenu količine oborine u ovisnosti o nadmorskoj visini. U toj podjeli, područje istraživanja obuhvaćeno ovom radnjom, pripada zoni s najbržim linearnim porastom oborine s nadmorskom visinom u Hrvatskoj (151 mm / 100 m). Pripadajuća jednadžba regresije glasi $y=1,51 \cdot x+1297,4$ ($R^2=0,85$), gdje je x nadmorska visina u, a y godišnja količina oborine. Srednja godišnja količina oborine za ovo područje kreće se od 1500 mm na obali, do 3500 mm na vrhovima Snježnika i Risnjaka (Slika 2.2.2).

Prosječno zadržavanje snježnog pokrivača na obalnom dijelu područja istraživanja je vrlo kratko (< 5 dana), ali se s udaljavanjem od obale duljina zadržavanja povećava (Slika 2.2.3). Tako je planinski dio područja slivova pod snijegom u prosjeku 70-150 dana godišnje, a na najvišim planinskim vrhovima je moguće i duže zadržavanje snijega (Zaninović i sur. 2008, Meteo.si, 2013).

2.3. Uzorkovanje podzemne vode

Istraživanje podzemne vode bilo je ograničeno na izvore koji su uključeni u vodoopskrbu grada Rijeke i okolice ili služe kako strateške zalihe pitke vode. Ukupno je prikupljeno 889 uzoraka podzemne vode. Uzorci su pohranjeni u 50 ml HDPE bočice (plastika visoke gustoće koja onemogućuje izmjenu plinova između uzorka i okoline) te su zatvorene dvostrukim čepom (unutarnjim i vanjskim) kako bi se spriječilo isparavanje.

2.3.1. Sliv Rječine, Zvira i Martinšćice



Slika 2.3.1. Izvor Rječine. Veljača 2011.

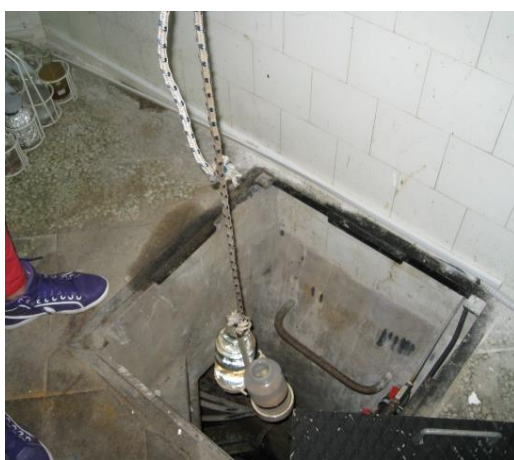


Slika 2.3.2. Uzorkovanje na Izvoru Rječine. Veljača 2011.

Izvor Rječine (RJ) nalazi se oko 18,3 km od ušća rijeke Rječine u more, na 325 m nadmorske visine što ga čini pogodnim za korištenje u vodoopskrbi (Slike 2.1.1 i 2.3.1). Izvor Rječine je povremeni izvor koji presušuje u vrijeme najvećih suša. Izvor ima karakteristike uzlaznog i preljevnog izvora na kojemu istječu srednje i visoke vode, a za dio vode se pretpostavlja da otječe prema izvoru Zvir i bunarima u Martinšćici gdje istječu i male vode (Biondić i sur., 1997). U vrijeme kada na njemu ima vode, Izvor Rječine je glavni izvor pitke vode za grad Rijeku i obližnje gradove i naselja. Uzorci za analizu su uzimani na betonskom preljevu koji odvaja izvor od korita rijeke Rječine, iza usisne košare vodovoda (Slika 2.3.2). Na istom mjestu nalazi se i vodomjerna letva za opažanje razina vode Državnog hidrometeorološkog zavoda. Izvor Rječine je jedini od izvora uključenih u istraživanje na kojem se prati razina vode. Hidrološki monitoring (registracije razina vode na izvoru i preljevnih količina voda) je na Izvoru Rječine uspostavljen od 1948. godine, i od tada se (uz prekide 1960.-1966. i 2001.) provodi do danas.

Uzorkovanje za potrebe provedenog istraživanja se obavljalo u tjednim intervalima od travnja 2010. do ožujka 2012. Češća uzorkovanja obavljena su u razdoblju velikih kiša (10.-20. rujna 2010.) ili kada se za cilj imala karakterizacija posebnog olujnog događaja (19.-24. listopada 2011.). Na Izvoru Rječine ukupno su prikupljena (i analizirana) 84 uzorka.

Zvir (ZV) je najveći stalni izvor ovoga sliva i osnova vodoopskrbe u razdobljima kada je, zbog presušivanja, iz vodoopskrbe isključen Izvor Rječine. Nalazi se u gradu Rijeci, na 0 m.n.m, oko 18 km jugoistočno od Izvora Rječine i 1,7 km od mora (Slika 2.1.1). Voda izvire ispod stijene gdje formira jezerce natkriveno kupolom. Uzorkovanje se obavljalo u tjednim intervalima od travnja 2010. do travnja 2012. Na Zviru je ukupno prikupljeno 100 uzoraka.



Slika 2.3.3. Uzorkovanje bunara 2 u Martinšćici. Svibanj 2011.

Crpilište Martinšćica nalazi se u istoimenoj uvali istočno od Rijeke (Slika 2.1.1), a čini ga 10 bunara dubine oko 6 m. Crpilište se uključuje u vodoopskrbu Kostrene i okolnih mjesta u sušnim razdobljima kada Izvor Rječine presahne. Bunari su izbušeni na različitim mjestima duž vodne žile koja pripada stalnoj izvorišnoj zoni i imaju obilježja krških izvora (Ožanić, 2007). Od travnja 2010. do srpnja 2011. uzorkovano je pet bunara (MB1-MB5), a uzorkovanje bunara 2 nastavljeno je do travnja 2012. Bunar 2 (MB2, čije je uzorkovanje prikazano na Slici 2.3.3) odabran je za najduže uzorkovanje zbog toga što se najviše koristi u vodoopskrbi. Bunar 5 najudaljeniji je od mora i najbliži urbaniziranom zaleđu, zbog čega je najpodložniji mikrobiološkom onečišćenju. Bunar 1 najbliži je moru i u sušnom razdoblju česte su pojave prodiranja mora u bunar što dovodi do zaslanjenja i to je razlog zbog kojeg se ne koristi u vodoopskrbi. U nekim bunarima postoje 'plovci' za određivanje razine vode ali se ti podatci ne bilježe. Na bunarima u Martinšćici ukupno je prikupljeno 312 uzoraka.

Kaptažnu galeriju Zvir II čini šest bunara (ZV II B1-B6). Galerija se nalazi 300 m jugozapadno od izvora Zvir, a izvedena je kako bi se presjekle zone napajanja izvora koji izvire u centru grada Rijeke. Zbog svog položaja Zvir II je vrlo osjetljiv na onečišćenje: gradska toplana i mnogobrojna kućanstva nalaze se iznad galerije. U svim bunarima pronađeni su tragovi mikrobiološkog onečišćenja, a bunar 4 onečišćen je mazutom. Bunari su u razdoblju od svibnja 2010. do ožujka 2012. uzorkovani 13 puta i time je prikupljeno 78 uzoraka.

Marganovo (MGV) je izvor u sklopu bivše Tvornice papira. U vrijeme kada je Tvornica papira radila, Marganovo je korišteno kao izvor za tehnološku vodu. Povremenim uzorkovanjem prikupljeno je 13 uzoraka za analizu izotopnog sastava vode ovog izvora.

2.3.2. Sliv izvora u Bakarskom zaljevu



Slika 2.3.4. Uzorkovanje kaptaže Dobra. Srpanj 2011.

Kaptaža-galerija Perilo (PER) se nalazi u gradu Bakru na 340 m udaljenosti od mora i na 60 m dubine. Voda se pumpa u vodospremu gdje se uzorkuje. Prije uzorkovanja voda teče neko vrijeme kako bi se pročistile cijevi. Na Perilu je ukupno prikupljeno 100 tjednih uzoraka.

Kaptaža Dobra (DB) nalazi se između Bakra i Bakarca (Slike 2.1.1 i 2.3.4), a izvedena je na prirodnom izvoru minimalne izdašnosti 30 l/s. Iako se nalazi vrlo blizu mora, povišene

koncentracije klorida na Dobri se javljaju samo u iznimnim slučajevima (Rubinić, 2007). Tjednim uzorkovanjima od travnja 2010. do travnja 2012. prikupljena su 102 uzorka.

Kaptaža Dobrica (DBC) nalazi se uz samo more, u neposrednoj blizini kaptaže Dobra. Tijekom cijele godine Dobrica je izložena djelovanju mora što se očituje u povišenoj razini klorida. Za potrebe ovog istraživanja Dobrica je ukupno uzorkovana 100 puta.

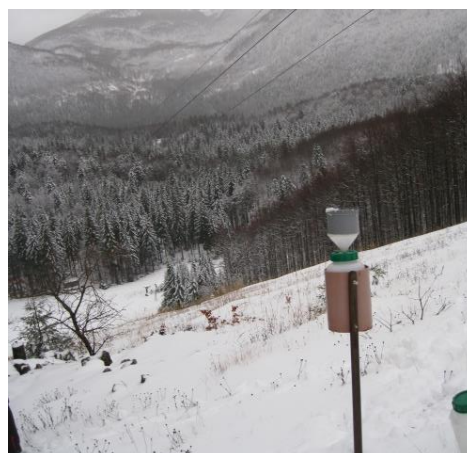
2.4. Uzorkovanje oborine

Prikupljanje oborine na mjesečnoj bazi osigurano je mrežom kišomjera organiziranom tako da lokacije kišomjera što bolje pokrivaju područje istraživanja. Raspored kišomjera prikazan je na Slici 2.1.1 B, a njihove koordinate i nadmorske visine, zajedno s početnim mjesecom uzorkovanja, dane su u Tablici 2.4.1. Odabir lokacija za postavljanje kišomjera bio je otežan zbog toga što najveći dio područja prihranjivanja slivova pripada nenastanjenom, šumovitom, planinskom kraju. Zato što na području istraživanja nema mnogo lokacija na kojima je moguće redovito mjesečno prikupljanje oborine, svi kišomjeri su raspoređeni unutar granica sliva Rječine, Zvira i Martinšćice. Mjesečna oborina prikupljena je u 3,5 litarske polietilenske kanistre (Slike 2.4.1 i 2.4.2) u kojima se nalazilo 100 ml parafinskog ulja za sprječavanje isparavanja uzorka. Nakon što je ulje odvojeno od vode, uzorci su pohranjeni na isti način kao i uzorci podzemne vode (50 ml HDPE bočice sa dvostrukim čepom). Ukupno je prikupljeno 88 mjesečnih uzoraka oborine. Pojedina uzorkovanja nisu bila moguća zbog izostanka oborine ili zbog prelijevanja kišomjera uzrokovano vrlo velikom količinom oborine. Na lokaciji Pehlin (PEH) (Slika 2.1.1) uz kišomjer za mjesečno uzorkovanje, postavljen je i baždareni kišomjer za dnevno uzorkovanje. U razdoblju od studenog 2010. do siječnja 2012. godine prikupljen je 71 uzorak dnevne kiše. Dnevni uzorci kišnice pohranjeni su na isti način kao i uzorci mjesečne oborine.

Za izotopnu analizu prikupljeno je još i 8 uzoraka snijega te 2 uzorka otopljenog snijega. Lokacije i datumi uzorkovanja snijega dani su u Tablici 2.4.2. Uzorci snijega prikupljeni su tako da je snijeg stavljen u posudu, koja je potom zatvorena i stavljena na toplo kako bi se snijeg što prije otopio. Na taj način nastojalo se što bolje očuvati izotopni sastav snijega, odnosno spriječiti frakcionaciju. Voda dobivena topljenjem snijega pohranjena je na isti način kao i ostali uzorci oborine. Uzorci otopljenog snijega su uzorci vode prikupljeni na način da je bočica, koja služi za pohranjivanje uzoraka, podmetnuta direktno ispod snijega koji se otapao.



Slika 2.4.1. Kišomjer Gumance.
Studen 2011.



Slika 2.4.2. Kišomjer Snežnik.
Siječanj 2012.

Tablica 2.4.1. Koordinate i nadmorske visine kišomjernih stanica s početnim mjesecom uzorkovanja

| | Koordinate | Nadmorska visina (m) | Početak uzorkovanja |
|-----------------------|--------------------------------------|-------------------------|---------------------|
| Pehlin (PEH) | N: 45° 21' 30,2" E: 14° 23' 57,7" | 278 | listopad 2010. |
| Škalnica (SKAL) | N: 45° 26' 3,7" E: 14° 20' 21,8" | 526 | kolovoz 2010. |
| Gumance (GUM) | N: 45° 28' 4" E: 14° 24' 27" | 688 | kolovoz 2011. |
| Ilirska Bistrica (IB) | N: 45° 34' 16" E: 14° 19' 14,4" | 1043 | ožujak 2011. |
| Snežnik (SNE) | N: 45° 34' 32,7" E: 14° 23' 57,6" | 1300 | travanj 2011. |
| Kukuljanovo (KUK) | N: 45° 15' 12,3" E: 14° 15' 34" | 281 | travanj 2010. |

Tablica 2.4.2 Lokacije i datumi uzorkovanja snijega

| Lokacija | Datum | Vrsta uzorka |
|----------|-----------|-------------------------|
| Kastav | 10.3.2010 | snijeg |
| Kastav | 11.3.2010 | snijeg |
| Gumance | 3.1.2012 | snijeg |
| Gumance | 3.1.2012 | voda (otapanje snijega) |
| Snežnik | 3.1.2012 | snijeg |
| Kastav | 1.2.2012 | snijeg |
| Snežnik | 31.1.2012 | snijeg |
| Snežnik | 3.3.2012 | snijeg |
| Platak | 24.2.2012 | snijeg |
| Snežnik | 30.3.2012 | voda (otapanje snijega) |

2.5. Uzorkovanje pitke vode kontinentalnog dijela Hrvatske

Kao što je već spomenuto, jedna od pretpostavki na kojima se temelji metoda dvostruko obilježene vode (koja je uzeta za primjer medicinske primjene stabilnih izotopa) jest da se bazna razina stabilnih izotopa vodika i kisika u organizmu ispitanika ne mijenja tijekom primjene metode. Međutim, promjena izvora pitke vode za vrijeme primjene metode mogla bi uzrokovati promjenu u baznoj razini izotopa u organizmu ispitanika.

Da bi se ispitala mogućnost pojave promjene bazne razine izotopa zbog putovanja ispitanika iz primorskog u kontinentalni dio Hrvatske potrebno je usporediti $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti pitke vode za ta dva dijela Hrvatske. Zbog dislociranosti od glavnog istraživanog područja, za izotopnu analizu pitkih voda iz vodovoda kontinentalnog dijela Hrvatske, prikupljeno je svega šest uzoraka: dva u rujnu 2010. godine (Požega i Daruvar), dva u studenom 2010. godine (Zagreb i Karlovac) te jedan uzorak u ožujku 2012. (Osijek) i jedan u travnju 2012. godine (Zagreb).

3. METODE

3.1. Mjerenje izotopnog sastava vode

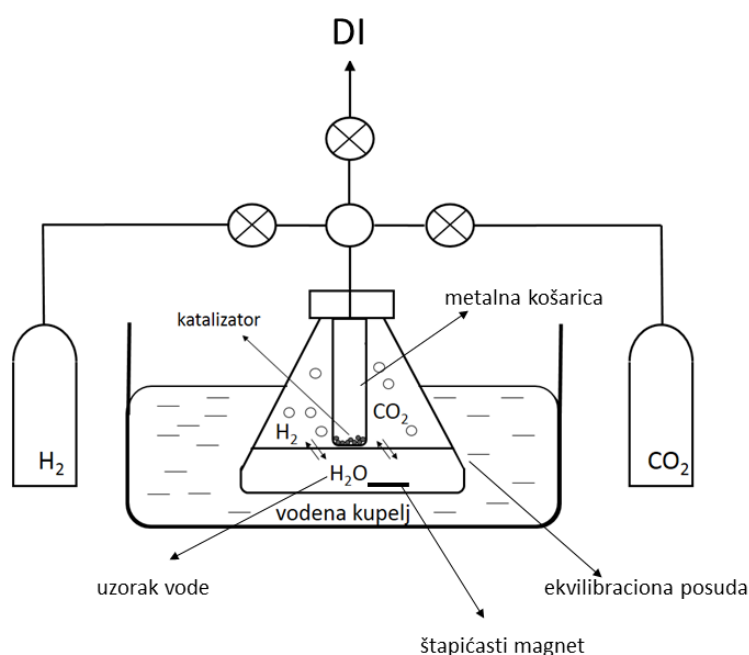
Mjerenje $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode obavljeno je u Laboratoriju za stabilne izotope Zavoda za fiziku Medicinskog fakulteta u Rijeci (SILab Rijeka, Slika 3.1.1). Za mjerenje je korišten maseni spektrometar izotopnih omjera IRMS Delta^{plus}XP (Thermo Fisher Scientific) u kombinaciji s perifernim jedinicama: ekvilibratorskom jedinicom HDOeq48/24 (IsoCal) i jedinicom dvostrukog ulaza (Thermo Fischer Scientific).



Slika 3.1.1. SILab Rijeka

IRMS (engl. isotope ratio mass sepectrometer) instrumentima se određuju omjeri težeg i lakšeg izotopa u plinovima: omjer $^2\text{H}/^1\text{H}$ se određuje za plin H_2 , a omjer $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ određuje za CO_2 . Jedna od metoda dobivanja plinova H_2 i CO_2 koji izotopno predstavljaju vodu čiji se izotopni sastav želi odrediti, je metoda uravnoteženja za koju se koristi periferna ekvilibratorska jedinica. Postupak pripreme vode za mjerenje započinje pipetiranjem 4 ml vode u staklenu ekvilibracijsku posudu, u koju se zatim umeću štapićasti magnet i metalna

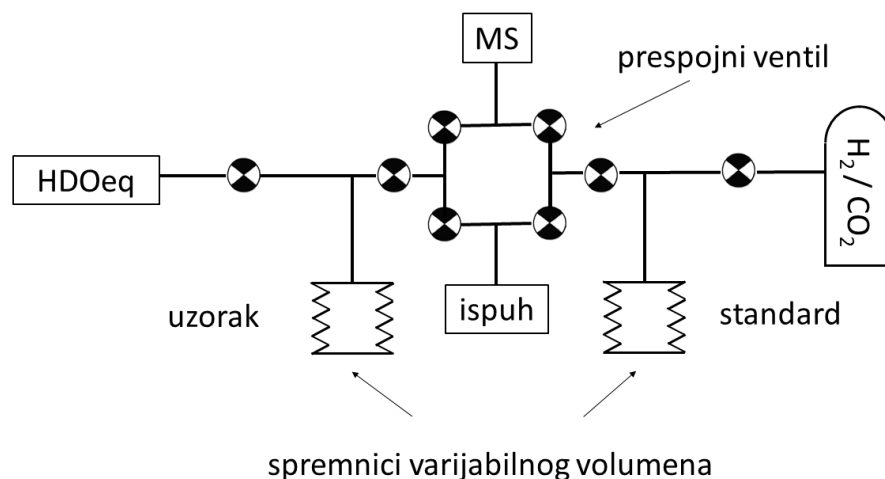
košarica s Pt katalizatorom. Štapićasti magnet se u tijeku uravnoteženja sustava CO₂-voda vrti i na taj način ubrzava izmjenu izotopa kisika između tekućine i plina, dok katalizator služi za ubrzanje procesa uravnoteženja sustava H₂-voda. Bez katalizatora i miješanja vode pomoću štapićastog magneta proces uravnoteženja bi bio vrlo dugotrajan (Horita i Kendall, 2004). Staklene ekvibracijske posude, njih ukupno 48, se zatim pričvršćuju na otvore na ekvibratorskoj jedinici te se uranjaju u vodenu kupelj u kojoj ostaju do završetka mjerenja (Slika 3.1.2). Budući da izotopna frakcionacija ovisi o temperaturi, nužno je da temperatura sustava bude vrlo stabilna što se osigurava konstantnom temperaturom vode u kupelji (18±0,05) °C za vrijeme mjerenja.



Slika 3.1.2. Shematski prikaz ekvibracijske posude uronjene u vodenu kupelj.

Iz svih 48 ekvibracijskih posuda se istovremeno ispumpava zrak, nakon čega se u njih upuhuje plin H₂. Uravnoteženje izotopnog sastava između vode i plina odvija se kroz reakciju: $\text{H}_{2(\text{plin})} + {}^1\text{H}^2\text{HO}_{(\text{tekućina})} \leftrightarrow {}^1\text{H}^2\text{H}_{(\text{plin})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{tekućina})}$. Nakon isteka vremena uravnoteženja (5400 s) plin se upušta u varijabilni volumen jedinice dvostrukog ulaza predviđen za uzorke. Na putu od ekvibratorske jedinice do jedinice dvostrukog ulaza plin prolazi kroz cijev oblika U koja je djelomično uronjena u izopropanol ohlađen do -50 °C. To je tzv. 'klopka' koja služi za eliminaciju vode iz plina, čime se osigurava da u jedinicu dvostrukog ulaza ulazi čisti plin. Nakon mjerenja vodika slijedi ispumpavanje preostalog plina iz ekvibracijskih posuda i upuhivanje plina CO₂. Slijedi uravnoteženje vode i plina opisano reakcijom: $\text{CO}_{2(\text{plin})} +$

$\text{H}_2^{18}\text{O}_{(\text{tekućina})} \leftrightarrow \text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_{(\text{plin})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{tekućina})}$. Nakon isteka vremena uravnoteženja (14400 s) i prolaska kroz 'klopku', plin se upušta u varijabilni volumen jedinice dvostrukog ulaza predviđen za uzorke.



Slika 3.1.3. Shematski prikaz jedinice dvostrukog ulaza.

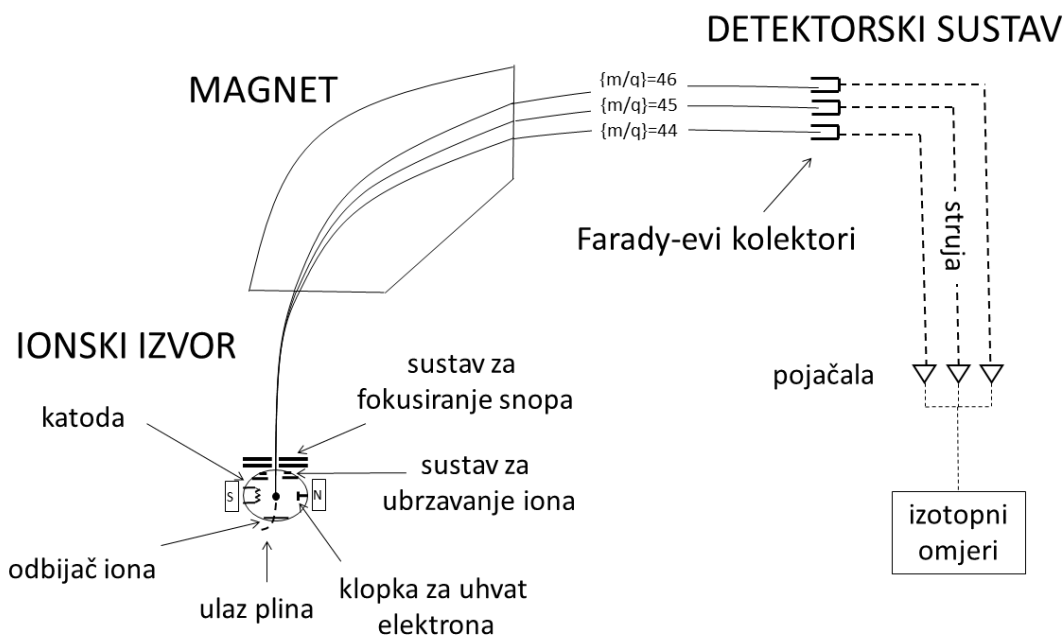
Jedinica dvostrukog ulaza (engl. dual inlet) omogućuje uvođenje plina u ionski izvor. Kod ove periferne jedinice plinovi su pohranjeni u dva spremnika: jedan za plin dobiven metodom uravnoteženja, a drugi za standardni plin (Slika 3.1.3). Uporaba ove periferne jedinice omogućuje naizmjenično mjerenje plina nepoznatog izotopnog sastava i standardnog plina. Prespojni ventil (engl. changeover valve, COV) naizmjenice pušta plinove u ionski izvor masenog spektrometra. Spremnici za plinove imaju promjenjiv volumen koji se za vrijeme mjerenja podešava tako da se osiguraju jednaki intenziteti signala bez obzira na to iz kojeg spremnika plin dolazio. Mjerenje izotopnog omjera u plinu za analizu u odnosu na izotopni omjer u standardnom plinu minimalizira utjecaj mogućih nestabilnosti instrumenta (nelinearnosti, utjecaji promjena temperature na elektroničke komponente, promjene jakosti magnetnog polja i sl.) na rezultate mjerenja, čime se osigurava visoka preciznost (Brand, 2004).

Poželjno je da plin dobiven metodom uravnoteženja i standardni plin imaju usporediv izotopni sastav (Prosser, 1993). Kako je plin H_2 dobiven metodom uravnoteženja sustava H_2 -voda jako osiromašen teškim izotopom vodika (Brenna i sur., 1997) standardni plin za vodik mora imati jako negativnu $\delta^2\text{H}$ vrijednost. U SILab-u Rijeka za standardni plin vodika koristi

se Alphagaz-Isotope vodik, proizvođača Air Liquide (Krefeld, SR Njemačka) čija je vrijednost $\delta^2\text{H} = -700\text{‰}$ prema VSMOW-u.

Da bi se izbjegla jaka frakcionacija koju bi uzrokovao direktan ulaz plina iz spremnika (tlak ≈ 60 mbar) u ionski izvor (vakuum $\approx 10^{-8}$ mbar) spremnici jedinice dvostrukog ulaza su s prespojnim ventilom povezani dugačkim kapilarama (duljina 1 m, promjer 0,1 mm) koje se sužavaju na kraju uz prespojni ventil (Brand, 1996). Za vrijeme mjerenja, količina standardnog plina u spremniku varijabilnog volumena se smanjuje zbog čega ipak dolazi do frakcionacije standardnog plina vodika (Werner i Brand, 2001). Zato se δ vrijednost standardnog plina vodika mijenja u vremenu te se u obradi rezultata mjerenja $\delta^2\text{H}$ primjenjuje tzv. korekcija pomaka (engl. drift correction).

Osnovni dijelovi masenog spektrometra izotopnih omjera jesu: ionski izvor, magnetni analizator i detektorski sustav (Slika 3.1.4). Ionizacija plina odvija se elektronskim sudarima. Emisijska struja elektrona s termionske katode je konstantna (1,5 mA), a snop emitiranih elektrona (energije 120 eV) je usmjeren prema klopki za uhvat elektrona koja se nalazi na pozitivnom potencijalu u odnosu na kućište ionizacijske komore. Katoda i klopka za uhvat elektrona nalaze se između dva permanentna magneta. Na taj način se generira magnetno polje zbog kojeg se termoelektroni unutar ionizacijske komore kreću po spiralnoj putanji čime se povećava vjerojatnost ionizacije. Elektroni e^- se sudaraju s neutralnim molekulama plina m što se može opisati relacijom: $m + e^- \rightarrow m^+ + 2e^-$ u kojoj je m^+ pozitivno nabijeni molekulski radikal, odnosno ion. Ioni se kroz sustav za ubrzavanje (engl. extraction plates) ubrzavaju do energija od 3 keV i usmjeravaju tako da izlijeću iz ionizacijske komore u smjeru okomitom na putanju elektrona. Sustavom elektrostatskih leća ioni se dalje, kroz otvor u ionskom izvoru, usmjeravaju u magnetski analizator.



Slika 3.1.4 Shematski prikaz masenog spektrometra za mjerenje izotopnih omjera.

Magnetni analizator čini elektromagnet indukcije 0,75 T. Ioni ulijeću okomito na smjer magnetskog polja te se pod utjecajem Lorentzove sile razdvajaju u putanje radijusa:

$$r = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2Um}{q}}, \text{ gdje je } q \text{ naboj, } U \text{ napon ubrzanja, } m \text{ masa iona i } B \text{ magnetska indukcija.}$$

Nakon izlaska iz magnetnog sektora, različite ionske struje (npr. i_{44} i i_{46} za $\text{C}^{16}\text{O}_2^+$ odnosno $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$) se istovremeno mjere na odgovarajućim Faradayevim kolektorima. Istovremeno mjerenje ionskih struja je još jedan način osiguranja visoke preciznosti jer se istovremenim mjerenjem poništavaju fluktuacije ionskih struja uzrokovane promjenama temperature, nestabilnostima elektronskog snopa, itd. (Brand, 2004). Istovremenim mjerenjem ionskih struja odmah se izračunava i omjer izotopa (npr. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$), a iz njega i odgovarajuća δ vrijednost (npr. $\delta^{18}\text{O}$).

3.2. Referentni materijal

Uz standardni plin korišten kod jedinice dvostrukog ulaza, referentni materijal u SILabu-Rijeka čine: međunarodni standard (VSMOW2), primarni standardi (VSMOW2 i SLAP2), vlastiti laboratorijski standardi (DZW, MGS, AAS), standard za kontrolu kalibracije

laboratorijskih standarda (GISP) i vlastiti standard za kontrolu reproducibilnosti mjerenja (RTW).

Međunarodni standard je dogovorom prihvaćeni materijal prema kojem se izražava izotopni omjer uzorka, što omogućuje inter- i intralaboratorijsku usporedbu mjerenih δ vrijednosti. Vrijednosti $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ vode izražavaju se prema međunarodnom standardu VSMOW2, koji je uz SLAP2, ujedno i primarni standard za vodu (Tablica 3.2.1). Primarni standardi koriste se za kalibraciju laboratorijskih standarda. Od 1960-tih godina do 2007. godine su se kao primarni standardi za vodu koristili VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) i SLAP (Standard Light Antarctic Precipitation). VSMOW je po definiciji nul-točka za δ -skalu vodika i kisika u vodi. Uvođenjem SLAP-a kao drugog međunarodnog standarda δ -skalom je obuhvaćen vrlo velik raspon vrijednosti izotopnih δ što omogućuje usporedbu podataka dobivenih u laboratorijima bez obzira na podrijetlo uzoraka i na metode korištene u njihovoj pripremi i analizi (Horita i Kendall, 2004). Nakon iscrpljenja zaliha VSMOW-a i SLAP-a, 2007. godine počelo se koristiti njihove zamjene VSMOW2 i SLAP2. VSMOW2 i SLAP2 proizvedeni su tako da imaju što bliže δ vrijednosti VSMOW-u, odnosno SLAP-u. Time se osigurala konzistentnost VSMOW-SLAP skale. Za kontrolu kalibracije laboratorijskih standarda koristi se GISP (Greenland Ice Sheet Precipitation) koji se po δ vrijednostima nalazi između VSMOW-a i SLAP-a (Tablica 3.2.1).

Tablica 3.2.1. Vrijednosti $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ s pripadajućim pogreškama, primarnog referentnog materijala i standarda za kontrolu kalibracije. Izvori: IAEA(2009a), IAEA(2007)

| IAEA naziv | Referentna vrijednost $\delta^2\text{H}$ (‰) | $u(\delta^2\text{H})$ (‰) | Referentna vrijednost $\delta^{18}\text{O}$ (‰) | $u(\delta^{18}\text{O})$ (‰) |
|------------|--|---------------------------|---|------------------------------|
| VSMOW2 | 0 | 0,3 | 0 | 0,02 |
| SLAP2 | -427,5 | 0,3 | -55,5 | 0,02 |
| GISP | -189,5 | - | -24,76 | - |

Primarne standarde i standard za kontrolu kalibracije laboratorijskih standarda distribuira Međunarodna Agencija za Atomska Energiju (IAEA) na način da pojedini laboratorij jednom godišnje može kupiti set od tri staklene ampule koje sadrže po 20 ml odgovarajućeg standarda (Slika 3.2.1)



Slika 3.2.1. Referentni materijal: GISP, VSMOW2 i SLAP2.



Slika 3.2.2. Laboratorijski standardi SILab-a Rijeka.

U tijeku mjerenja izotopnog omjera javlja se mogućnost frakcionacije, odnosno promjene izotopnog sastava. Utjecaji frakcionacije poništavaju se primjenom principa identičnog tretmana uzoraka nepoznatog izotopnog sastava i standarda čiji je izotopni sastav poznat (IT princip, Werner i Brand, 2001). Kako je primarni referentni materijal proizveden u ograničenim količinama nije ga moguće koristiti u svakodnevnim laboratorijskim mjerenjima, zbog čega se za provođenje IT principa koriste laboratorijski standardi. Pripremanjem laboratorijskog standarda i uzoraka za mjerenje na istovjetan način te njihovim mjerenjem u istom mjerenju, osiguravaju se jednaki uvjeti u kojima se odvijaju reakcije (npr. temperatura za vrijeme uravnoteženja sustava H_2 -voda i sustava CO_2 -voda), čime se postiže da je frakcionacija uzoraka usporediva s onom za laboratorijske standarde. Pomoću δ vrijednosti laboratorijskih standarda dobivenih mjerenjem prema standardnom plinu i njihovih poznatih (kalibriranih) δ vrijednosti izraženih prema VSMOW2, dobiva se kalibracioni pravac prema kojem se izračunavaju δ vrijednosti uzoraka prema VSMOW2. Kontrola reproducibilnosti mjerenja obavlja se tako da se standard za kontrolu reproducibilnosti u čitavom postupku mjerenja tretira kao uzorak. Nakon što se, prema kalibracionom pravcu, izračunaju δ vrijednosti standarda za kontrolu reproducibilnosti, one se uspoređuju s njegovim poznatim (kalibriranim) vrijednostima od kojih ne smiju odstupati više od 1 ‰ za vodik, odnosno više od 0,1 ‰ za kisik.

Laboratorijski standard je materijal homogenog izotopnog sastava koji se ne mijenja u vremenu. Kod odabira laboratorijskih standarda treba paziti da njihove δ vrijednosti obuhvaćaju očekivani raspon δ vrijednosti uzoraka koji se analiziraju: jedan standard treba

imati izotopni sastav što je bliže moguće sastavu VSMOW2, dok drugi treba biti što negativniji (treba biti osiromašen teškim izotopima). Standard za kontrolu reproducibilnosti mjerenja je također materijal homogenog i konstantnog izotopnog sastava. δ vrijednost standarda za kontrolu reproducibilnosti mjerenja treba se nalaziti između δ vrijednosti laboratorijskih standarda kojima se kalibriraju podatci te treba biti što bliža očekivanim vrijednostima analiziranih podataka (Werner i Brand, 2001).

U SILab-u Rijeka proizvedena su i pohranjena tri vlastita laboratorijska standarda i jedan standard za kontrolu reproducibilnosti mjerenja:

1. DZW (Desalinized Zut Water) je morska voda s otoka Žut koji pripada Kornatskom otočju. Voda je desalinizirana na otoku Žut (gdje voda služi za piće), a filtrirana i destilirana na Zavodu za Fiziku Medicinskog fakulteta u Rijeci. Ovaj standard odabran je za laboratorijski standard čija je vrijednost bliska izotopnoj vrijednosti VSMOW2 (Tablica 3.2.2).
2. MGS (Mountain Gletscher Snow) je voda dobivena topljenjem snijega s Mölltaler glečera u Austriji. Snijeg je prikupljen u siječnju 2006. godine na nadmorskoj visini od 2000 m. Snijeg je naglo otopljen kako bi se što manje frakcionirao, odnosno kako bi voda dobivena otapanjem zadržala što negativnije δ vrijednosti. 50 l vode dopremljeno je na Zavod za fiziku Medicinskog fakulteta u Rijeci gdje je voda filtrirana i prokuhana, kako bi se iz vode uklonile nečistoće i eliminirali mikroorganizmi. Zbog negativnih vrijednosti (Tablica 3.2.2) ovaj standard ima ulogu drugog (negativnijeg) standarda u kalibraciji svakodnevnih mjerenja.
3. AAS (Antartic Snow) je vode dobivena otapanjem antarktičkog snijega. Filtrirana i prokuhana voda u laboratoriju se nalazi od svibnja 2006. Ovaj standard ima izrazito negativne δ vrijednosti (Tablica 3.2.2) te se ne koristi u svakodnevnim mjerenjima, već u interkalibracijama kada se mogu očekivati i uzorci s izotopnim δ puno negativnijim od onih koje imaju uzorci koji se uobičajeno mjere u SILab-u Rijeka.
4. RTW (Rijeka Tap Water) je voda iz vodovoda grada Rijeke. Na Zavodu za fiziku Medicinskog fakulteta u Rijeci voda je filtrirana i prokuhana. Ova voda je odabrana za standard koji služi kao kontrola reproducibilnosti mjerenja zato jer je lako dostupna te se očekuje da je njena vrijednost bliska vrijednostima uzoraka čiji se izotopni omjeri mjere u svakodnevnim mjerenjima (Tablica 3.2.2).

Tablica 3.2.2. Laboratorijski standardi SILab Rijeka. Navedene $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti i pripadajuće pogreške vrijede od kolovoza 2011.

| Lab ID | Naziv | Količina svibanj 2006 (l) | $\delta^2\text{H}$ (‰) | $u(\delta^2\text{H})$ (‰) | $\delta^{18}\text{O}$ (‰) | $u(\delta^{18}\text{O})$ (‰) |
|--------|-------------------------|---------------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------|
| DZW | Desalinized Zut Water | 50 | -6,4 | 0,6 | -1,58 | 0,05 |
| RTW | Rijeka Tap Water | 30 | -52,9 | 0,6 | -8,44 | 0,06 |
| MGS | Mountain Gletscher Snow | 50 | -146,9 | 0,6 | -19,92 | 0,08 |
| AAS | Antartic Snow | 35 | -204,9 | 0,7 | -26,48 | 0,07 |

Jednom proizvedeni i kalibrirani laboratorijski standardi, kao i standard za kontrolu reproducibilnosti mjerenja, moraju zadržati konstantne izotopne omjere, zbog čega su u SILab-u Rijeka pohranjeni u čelične tankove pod tlakom dušika od 0,5 bara (Slika 3.2.2). Na taj način se sprječava isparavanje vode iz tankova, a time i frakcionacija odnosno izmjena izotopnog sastava vode. Kako bi se racionalizirala potrošnja i spriječila moguća kontaminacija laboratorijskih standarda, iz čeličnih tankova se pune staklene boce koje služe za dnevno pipetiranje standarda.

Izotopni δ vlastitih laboratorijskih standarda određen je interlaboratorijskom kalibracijom u kojoj su 2006. godine sudjelovali: SILab Rijeka, Laboratorij za Izotopnu Hidrologiju Međunarodne Agencije za Atomske Energiju (IAEA) iz Beča (Austrija), IsoLab Max-Planck-Instituta za Biogeokemiju iz Jene (Njemačka) i Joanneum Research Institut iz Graza (Austrija) te u tri kalibracije primarnim referentnim materijalom koje su provedene u SILab-u Rijeka. Posljednja kalibracija primarnim referentnim materijalom provedena je u srpnju 2011. Konačne vrijednosti izotopnih δ , navedene u Tablici 3.2.2, dobivene su kombinacijom vrijednosti dobivenih u spomenutim kalibracijama i laboratorijskoj interkalibraciji. Procedura kalibracije laboratorijskih standarda primarnim referentnim materijalom opisana je u nastavku.

3.2.1. Kalibracija laboratorijskih standarda

Mjerenjem izotopnog sastava uzoraka pomoću masenog spektrometra izotopnih omjera dobivaju se neobrađene vrijednosti tj. δ vrijednosti mjerene prema standardnom plinu. Prvi korak u kalibraciji laboratorijskih standarda je određivanje srednjih vrijednosti i standardne devijacije neobrađenih vrijednosti primarnih i laboratorijskih standarda. Ako je standardna devijacija veća od 1 ‰ za vodik ili veća od 0,1 ‰ za kisik, pregledavaju se neobrađene vrijednosti kako bi se uočile i odbacile moguće grube pogreške mjerenja (tzv. 'outlieri'). Nakon toga se, prema relacijama 3.2.1 i 3.2.2, određuje vrijednost primarnog standarda SLAP2 i vrijednosti laboratorijskih standarda prema VSMOW2 (Werner i Brand, 2001):

$$\delta_{\text{SLAP2-VSMOW2}} = \frac{\overline{\delta_{\text{SLAP2-WS}}} - \overline{\delta_{\text{VSMOW2-WS}}}}{1 + \frac{\overline{\delta_{\text{VSMOW2-WS}}}}{1000}} \quad (3.2.1)$$

$$\delta_{\text{LS-VSMOW2}} = \frac{\overline{\delta_{\text{LS-WS}}} - \overline{\delta_{\text{VSMOW2-WS}}}}{1 + \frac{\overline{\delta_{\text{VSMOW2-WS}}}}{1000}} \quad (3.2.2)$$

gdje su: $\delta_{\text{SLAP2-VSMOW2}}$ - δ vrijednost standarda SLAP2 prema VSMOW2

$\overline{\delta_{\text{SLAP2-WS}}}$ - srednja δ vrijednost standarda SLAP2 mjerena prema standardnom plinu

$\overline{\delta_{\text{VSMOW2-WS}}}$ - srednja δ vrijednost standarda VSMOW2 mjerena prema standardnom plinu

$\delta_{\text{LS-VSMOW2}}$ - vrijednost izotopnog δ laboratorijskog standarda prema VSMOW2

$\overline{\delta_{\text{LS-WS}}}$ - srednja δ vrijednost laboratorijskog standarda mjerena prema standardnom plinu

Slijedi izračunavanje korekcijskog K-faktora koji se za VSMOW-SLAP skalu računa pomoću relacije:

$$K = \frac{\delta_{\text{SLAP2,ref}}}{\delta_{\text{SLAP2-VSMOW2}}} \quad (3.2.3)$$

gdje su: $\delta_{\text{SLAP2-VSMOW2}}$ - δ vrijednost SLAP2 prema VSMOW2 izračunata pomoću relacije

(3.2.1)

$\delta_{\text{SLAP2,ref}}$ - referentna δ vrijednost standarda SLAP2 očitana iz Tablice 3.2.1.

K-faktor naziva se i faktorom baždarenja, a ovisi o načinu pripremanja uzoraka i uvjetima mjerenja u laboratoriju (Horita i Kendall, 2004, Werner i Brand, 2001). Zatim je na redu

primjena K-faktora na $\delta_{\text{LS-SMOW2}}$ čime se dobiva konačna (kalibrirana) δ vrijednost laboratorijskog standarda ($\delta_{\text{LS,cal}}$):

$$\delta_{\text{LS,cal}} = K \cdot \delta_{\text{LS-VSMOW2}}. \quad (3.2.4)$$

Standard za kontrolu kalibracije laboratorijskih standarda (GISP) se u kalibraciji tretira na identičan način kao i laboratorijski standard. Budući da ima ulogu kontrole kvalitete kalibracije, konačna δ vrijednost GISP-a mora odgovarati vrijednosti navedenoj u Tablici 3.2.1, odnosno može od nje odstupati za dozvoljenu pogrešku mjerenja.

Opisana procedura primjerena je za kalibraciju $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti dok se kod određivanja $\delta^2\text{H}$ najprije mora primijeniti korekcija pomaka vrijednosti izotopnog δ , pa tek nakon toga krenuti s izračunavanjem srednjih vrijednosti i standardnih devijacija.

Kombinacijom formula 3.2.1-3.2.4, i primjenom korekcije pomaka vrijednosti izotopnog δ za vodik, dobivaju se jedinstvene formule za kalibraciju $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ vrijednosti laboratorijskih standarda:

Kisik

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{LS,cal}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{SLAP2,ref}} \cdot \frac{\overline{\delta^{18}\text{O}_{\text{LS-WS}}} - \overline{\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW2-WS}}}}{\overline{\delta^{18}\text{O}_{\text{SLAP2-WS}}} - \overline{\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW2-WS}}}} \quad (3.2.5)$$

Vodik

$$\delta^2\text{H}_{\text{LS,cal}} = \delta^2\text{H}_{\text{SLAP2,ref}} \cdot \frac{\overline{\delta^2\text{H}_{\text{LS-WS}}}^* - \overline{\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW2-WS}}}^*}{\overline{\delta^2\text{H}_{\text{SLAP2-WS}}}^* - \overline{\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW2-WS}}}^*} \quad (3.2.6)$$

gdje oznaka $*$ označava korekciju pomaka vrijednosti izotopnog δ .

Kako bi rezultati kalibracije standarda bili usporedivi s rezultatima prethodnih kalibracija, kao i kalibracija koje će uslijediti, potrebno je odrediti pogrešku mjerenja. Pogreška mjerenja računata je u programu SiCalib 2.14 (IAEA, 2013b). Relacija za izračun pogreške mjerenja δ vrijednosti laboratorijskog standarda glasi:

$$u(\text{LS}) = \left[\left(1 - \frac{\overline{\delta_{\text{LS-WS}}} - \overline{\delta_{\text{VSMOW2-WS}}}}{\overline{\delta_{\text{SLAP-WS}}} - \overline{\delta_{\text{VSMOW2-WS}}}} \right)^2 \cdot u(\text{VSMOW2})^2 + \left(\frac{(\delta_{\text{SLAP,ref}} - \delta_{\text{VSMOW2,ref}})(\overline{\delta_{\text{LS-WS}}} - \overline{\delta_{\text{VSMOW2-WS}}})}{(\overline{\delta_{\text{SLAP-WS}}} - \overline{\delta_{\text{VSMOW2-WS}}})^2} - \frac{\delta_{\text{SLAP,ref}} - \delta_{\text{VSMOW2,ref}}}{\overline{\delta_{\text{SLAP-WS}}} - \overline{\delta_{\text{VSMOW2-WS}}}} \right)^2 \cdot \text{stdev}(\text{VSMOW2})^2 + \right]$$

$$\left(\frac{\overline{\delta_{LS-WS}} - \overline{\delta_{VSMOW2-WS}}}{\overline{\delta_{SLAP2-WS}} - \overline{\delta_{VSMOW2-WS}}} \right)^2 \cdot u(SLAP2)^2 + \left(\frac{(\delta_{SLAP2,ref} - \delta_{VSMOW2,ref})(\overline{\delta_{LS-WS}} - \overline{\delta_{VSMOW2-WS}})}{(\overline{\delta_{SLAP2-WS}} - \overline{\delta_{VSMOW2-WS}})^2} \right)^2 \cdot \left[\text{stdev}(SLAP2)^2 + \left(\frac{\delta_{SLAP2,ref} - \delta_{VSMOW2,ref}}{\overline{\delta_{SLAP2-WS}} - \overline{\delta_{VSMOW2-WS}}} \right)^2 \cdot \text{stdev}(LS)^2 \right]^{1/2} \quad (3.2.7)$$

gdje su: $u(LS)$ - pogreška mjerenja laboratorijskog standarda

$\overline{\delta_{LS-WS}}$ - srednja δ vrijednost laboratorijskog standarda mjerena prema standardnom plinu

$\overline{\delta_{VSMOW2-WS}}$ - srednja δ vrijednost standarda VSMOW2 mjerena prema standardnom plinu

$\overline{\delta_{SLAP2-WS}}$ - srednja δ vrijednost standarda SLAP2 mjerena prema standardnom plinu

$u(VSMOW2)$ – pogreška mjerenja za VSMOW2: $\pm 0,02\%$ za $\delta^{18}O$, $\pm 0,3\%$ za δ^2H
(Tablica 3.2.1)

$\delta_{SLAP2,ref}$ – referentna δ vrijednost standarda SLAP2 očitana iz Tablice 3.2.1.

$\delta_{VSMOW2,ref}$ – referentna δ vrijednost standard VSMOW2 očitana iz Tablice 3.2.1.

$\text{stdev}(VSMOW2)$ – standardna devijacija mjerenih δ vrijednosti standarda
VSMOW2

$u(SLAP2)$ – pogreška mjerenja za SLAP2: $\pm 0,02\%$ za $\delta^{18}O$, $\pm 0,3\%$ za δ^2H
(Tablica 3.2.1)

$\text{stdev}(SLAP2)$ – standardna devijacija mjerenih δ vrijednosti standarda
SLAP2

$\text{stdev}(LS)$ – standardna devijacija mjerenih δ vrijednosti laboratorijskog standarda

U slučaju vodika prije primjene relacije (3.2.7) treba primijeniti korekciju pomaka izotopnog δ . U SILabu- Rijeka pogreške mjerenja svih vlastitih laboratorijskih standarda su manje od $0,1\%$ za $\delta^{18}O$ i manje od 1% za δ^2H (Tablica 3.2.2).

3.2.2. Određivanje δ vrijednosti uzoraka

Kao što je već rečeno, δ vrijednosti dva laboratorijska standarda mjere se u svakom mjerenju zajedno s δ vrijednostima uzoraka. Pomoću δ vrijednosti laboratorijskih standarda mjerenih prema standardnom plinu i njihovih kalibriranih vrijednosti određuje se jednadžba pravca kalibracije koja služi za kalibraciju δ vrijednosti uzoraka:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SA}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{LS1,cal}} + \frac{(\delta^{18}\text{O}_{\text{LS2,cal}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{LS1,cal}}) \cdot (\delta^{18}\text{O}_{\text{SA-WS}} - \overline{\delta^{18}\text{O}_{\text{LS1-WS}}})}{\overline{\delta^{18}\text{O}_{\text{LS2-WS}}} - \overline{\delta^{18}\text{O}_{\text{LS1-WS}}}} \quad (3.2.8)$$

$$\delta^2\text{H}_{\text{SA}} = \delta^2\text{H}_{\text{LS1,cal}} + \frac{(\delta^2\text{H}_{\text{LS2,cal}} - \delta^2\text{H}_{\text{LS1,cal}}) \cdot (\delta^2\text{H}_{\text{SA-WS}}^* - \overline{\delta^2\text{H}_{\text{LS1-WS}}^*})}{\overline{\delta^2\text{H}_{\text{LS2-WS}}^*} - \overline{\delta^2\text{H}_{\text{LS1-WS}}^*}} \quad (3.2.9)$$

gdje su: δ_{SA} - δ vrijednost uzorka izražena prema VSMOW2

$\delta_{\text{LS1,cal}}$ i $\delta_{\text{LS2,cal}}$ – kalibrirane δ vrijednosti laboratorijskih standarda

$\delta_{\text{SA-WS}}$ - δ vrijednost uzorka mjerena prema standardnom plinu

$\overline{\delta_{\text{LS1-WS}}}$ i $\overline{\delta_{\text{LS2-WS}}}$ - srednja δ vrijednosti laboratorijskih standarda mjerena prema standardnom plinu

Oznaka * označava korekciju pomaka vrijednosti izotopnog δ .

U pojedinom mjerenju izotopni omjeri laboratorijskih standarda se mjere četiri puta. Standardne devijacije δ vrijednosti za ta četiri mjerenja ne smiju biti veće od 1 ‰ za $\delta^2\text{H}$, odnosno od 0,1 ‰ za $\delta^{18}\text{O}$ (preciznost mjerenja). Standard za kontrolu reproducibilnosti mjerenja se tijekom čitavog vremena mjerenja i obrade podataka tretira kao uzorak, a njegova δ vrijednost se u jednom mjerenju također određuje četiri puta. Svaka od četiri izmjerene δ vrijednosti standarda za kontrolu reproducibilnosti (izražene prema VSMOW2) se uspoređuje s njegovom kalibriranom vrijednošću od koje ne smiju odstupati za više od 1 ‰ u slučaju $\delta^2\text{H}$, odnosno za više od 0,1 ‰ u slučaju $\delta^{18}\text{O}$, što osigurava pouzdanost mjerenja. Standardna devijacija četiriju δ vrijednosti standarda za kontrolu reproducibilnosti također ne smije biti veća od 1 ‰ za $\delta^2\text{H}$, odnosno od 0,1 ‰ za $\delta^{18}\text{O}$, čime se kontrolira preciznost mjerenja. Uzorci se, za razliku od standarda, mjere po dva puta. Konačna δ vrijednost uzoraka dana je aritmetičkom sredinom vrijednosti dobivenih tim mjerenjima, pri čemu je također važno da standardna devijacija ne prelazi vrijednosti preciznosti mjerenja za $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$. Za kalibraciju i analizu rezultata mjerenja korišteni su programi LIMS (USGS, 2013d) i SiCalib 2.14 (IAEA, 2013b). I u slučaju uzoraka se za izračun pogreške mjerenja koristi relacija (3.2.7), pri čemu se umjesto δ vrijednosti laboratorijskog standarda (LS), koristi δ vrijednost uzorka (SA), umjesto δ vrijednosti VSMOW2-a se koristi vrijednost DZW-a, a umjesto δ vrijednosti SLAP-a se upotrebljava δ vrijednost MGS. Pogreška mjerenja i u slučaju uzoraka je manja od 0,1 ‰ za $\delta^{18}\text{O}$ i manja od 1 ‰ za $\delta^2\text{H}$.

3.3. Statistička obrada podataka

3.3.1. Osnovna statistika

Deskriptivna statistika (minimalna i maksimalna vrijednost, aritmetička sredina i standardna devijacija) korištene su za opis varijabiliteta podataka. Nadalje, vagana (ponderirana) aritmetička sredina određene veličine X računata je s količinom mjesečne oborine (P_i) kao ponderom:

$$X_{VS} = \frac{\sum_i^N P_i X_i}{\sum_i^N P_i} \quad (3.3.1)$$

gdje je X_{VS} vagana sredina fizikalne veličine, X_i mjesečna vrijednost fizikalne veličine, P_i mjesečna količina oborine u l/m^2 te i pojedini mjesec.

Za određivanje povezanosti između vrijednosti varijabli korišteni su korelacijski dijagrami, koeficijent korelacije te linearna regresijska analiza. Koeficijent korelacije r je vrijednost koja ukazuje na stupanj korelacije među varijablama, pri čemu je korelacija sukladnost u variranju varijabli. Tumačenje apsolutnog koeficijenta korelacije prema Coltonu (1974) dano je u Tablici 3.3.1 (Ažman i sur., 2006). Bez obzira na apsolutni iznos koeficijenta korelacije, on samo ukazuje na stupanj sukladnosti promjene varijabli ali ne i na uzročno-posljedičnu vezu među njima. Kod prikazivanja rezultata korelacije uz koeficijent korelacije navodi se i njegova značajnost p . Koeficijent korelacije je statistički značajan ako je izračunati p manji od granice značajnosti i samo u tom slučaju se može tumačiti. Uobičajena granična razina statističke značajnosti iznosi 5% ($p=0,05$) (Udovičić i sur., 2007). Koeficijent determinacije R^2 je kvadrirani koeficijent korelacije. On označava proporciju zajedničkih faktora koji uvjetuju stupanj sukladnosti promjena varijabli tj. udio mjerenja koji ukazuje na povezanost varijabli (Kolesarić i Petz, 2003).

Tablica 3.3.1. Tumačenje apsolutnog koeficijenta korelacije.

| r | povezanost između varijabli |
|----------|-----------------------------|
| 0-0,25 | nema |
| 0,25-0,5 | slaba |
| 0,5-0,75 | umjerena do dobra |
| 0,75-1 | dobra do izvrsna |

Regresijska analiza korištena je za određivanje matematičkog modela koji će poslužiti za predviđanje vrijednosti jedne varijable (zavisna varijabla) iz poznatih vrijednosti druge varijable (nezavisna varijabla).

Da bi se utvrdila ispravnost prikupljanja oborine na kišomjernim stanicama postavljenim za potrebe provedenog istraživanja, uspoređene su mjesečne količine oborine prikupljene na kišomjernoj stanici na Kukuljanovu s mjesečnim količinama oborine na meteorološkoj stanici Kukuljanovo Državnog hidrometeorološkog zavoda. Hipoteza o jednakosti dva niza podataka testirana je neparametrijskim Wilcoxonovim testom na osnovi ekvivalentnih parova u statističkom programu Statistica 10 (StatSoft Inc., SAD). Nul hipoteza (H_0) za Wilcoxonov test pretpostavlja da nema razlike između uzoraka. Kako je opisano u udžbeniku Petza i suradnika (2012) prvi korak u Wilcoxonovom testu je računanje razlike između parova vrijednosti (u našem slučaju par čini količina oborine na različitim postajama u određenom mjesecu). Ako razlika iznosi 0 taj par se ispušta iz daljnje obrade, a ostale se razlike rangiraju prema apsolutnim vrijednostima tako da se najmanjoj razlici pridruži broj 1 (rang), sljedećoj razlici po veličini broj 2, itd. Ako su razlike vrijednosti jednake za više parova, njima se pridružuje zajednički rang. Nakon toga se svakom rangui dodjeljuje predznak koji je imala i razlika: pozitivna razlika znači pozitivan rang, a negativna razlika negativan rang. Prema pretpostavci H_0 između sume pozitivnih i negativnih rangova ne bi trebalo biti razlike ili bi ona trebala biti vrlo mala. Vrijednosti najvećih dopuštenih iznosa manjeg zbroja rangova (T) za određen broj parova (N) za koji se prihvaća H_0 su tabelirane za različite razine značajnosti (u našem slučaju $p=0,05$) i za $N \leq 25$ (kako se navodi u udžbeniku Petza i suradnika, 2012).

3.3.2. Određivanje gustoća vjerojatnosti modeliranjem Gaussove mješavine

Gustoća vjerojatnosti, odnosno distribucija vjerojatnosti varijable, jest razdioba vjerojatnosti u intervalu vrijednosti koje poprima varijabla (Šošić, 2004; Wadsworth, 1998). Gustoće vjerojatnosti opaženih $\delta^{18}\text{O}$ u podzemnim vodama određene su modeliranjem Gaussove mješavine (odnosno miješanja Gaussovih raspodjela vjerojatnosti) koje do sada nije bilo primijenjeno na vremenskim nizovima $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti krških podzemnih voda.

Cilj metode je ukupnu gustoću vjerojatnosti raščlaniti na normalne podgustoće, odnosno pripadajuće podgustoće definirati njihovim srednjim vrijednostima, standardnim devijacijama i težinskim faktorima. Primjer Gaussove mješavine prikazan je na Slici 3.3.1. Za

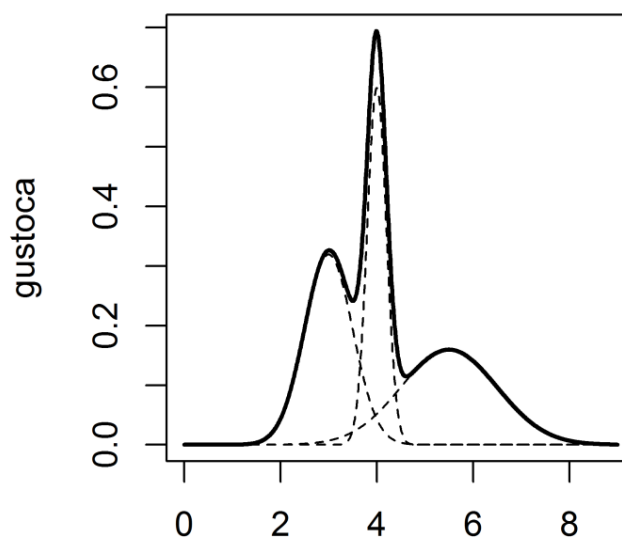
modeliranje je korišten paket mclust statističkog programa R (R Development Core Team, 2013). Paket mclust omogućuje modeliranje normalne, odnosno Gaussove, mješavine provođenjem MB (model-based) klaster analize za određenu skupinu podataka (Fraley i sur., 2012; Yeung i sur., 2001). Broj klastera i pripadnost pojedinom klasteru odabire se iteracijskom primjenom algoritma maksimizacije očekivanja (EM). Za svaku kombinaciju odabranog broja klastera i varijance (koja može biti jednaka za sve klastere, ili jedinstvena za svaki klaster) izračunava se vrijednost Bayesovog informacijskog kriterija (BIC). Kao najbolji model odabire se onaj sa najvećom BIC vrijednosti. Razlika između BIC vrijednosti veća od 10 smatra se jakim dokazom da je jedan model bolji od drugog (Kass i Rafettry, 1995 kako navode Yeung i sur., 2001). Nakon što je određen broj klastera i broj podataka koji pripada pojedinom klasteru, izračunavaju se srednje vrijednosti i varijance skupa podataka koji čine pojedini klaster. Vjerojatnost pripadanja klasteru se još naziva i težinski faktor.

Osnovna pretpostavka modeliranja Gaussove mješavine jest da je stvarna gustoća vjerojatnosti $g(x)$ linearna kombinacija m Gaussovih komponenti:

$$g(x) = \sum_{i=1}^m w_i f_i(x; \mu_i, \sigma_i^2) \quad (3.3.2)$$

gdje je $i=1, \dots, m$ broj komponenti, μ_i i σ_i jesu aritmetička sredina i standardna devijacija svake komponente, a w_i je težinski faktor. Svaka normalna podgustoća $f(x; \mu, \sigma^2)$ dana je relacijom:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (3.3.3)$$



Slika 3.3.1. Primjer Gaussove mješavine. Puna linija označava gustoću vjerojatnosti koja je linearna kombinacija triju normalnih podgustoća označenih isprekidanim linijama.

Odabrani modeli dodatno su provjereni Kolmogorov-Smirnovljevim testom: generiran je skup koji se raspodjeljuje po izračunatoj distribuciji te je Kolmogorov-Smirnovljevim testom testirano je li razlika između distribucije po kojoj se taj skup raspodjeljuje i distribucije $\delta^{18}\text{O}$ prikupljenih uzoraka statistički značajna. Za razinu značajnosti uzeta je vrijednost $p=0,05$, što znači da je razlika statistički značajna za vrijednosti $p<0,05$, odnosno da za $p>0,05$ nema statistički značajne razlike između distribucija.

3.3.3. Analiza vremenskih nizova

Kronološki uređen niz podataka naziva se vremenski niz. Analiza vremenskih nizova obuhvaća statističke metode kojima se:

- identificiraju moguće pravilne i/ili nepravilne oscilacije vrijednosti vremenskoga niza;
- opisuju osobitosti tih oscilacija; i
- omogućuje razumijevanje procesa koji uzrokuju te oscilacije.

Za analizu vremenskih nizova, u kojima su vremenski intervali između podataka jednaki, najčešće se koriste sljedeći statistički postupci: analiza autokorelacijske funkcije (AKF), kroskorelacijske funkcije (KKF) i ARIMA modeliranje Box-Jenkinsovим pristupom.

Analizu vremenskih nizova u hidrologiju krša uveo je Mangin (1984). U istraživanju krških sustava ova analiza se u najvećoj mjeri primjenjuje na vremenske nizove protoka i količine oborine (Angelini, 1997; Bonacci, 2001; Kuhta i sur., 2012; Mathevet i sur., 2004; Padilla i Pulido-Bosch, 1995; Panagopoulos i Lambrakis, 2006; Pulido-Bosch i sur., 1995; itd.). U hidrologiji krša, oblik AKF vremenskog niza protoka koristi se za određivanje stupnja okršenosti sustava i dobivanje informacija o zalihama podzemne vode (Padilla i Pulido-Bosch, 1995; Kuhta i sur., 2012). Za slabo razvijene krške sustave s velikim rezervama vode karakterističan je dug vremenski period u kojem AKF pada ispod vrijednosti nakon koje koeficijenti autokorelacije više nisu statistički značajni. Nasuprot tome, kod visoko razvijenih krških sustava bez značajnih rezervi podzemne vode taj period će biti kratak (Angelini, 1997). Većina krških sustava nalazi se između ova dva ekstrema. Proučavanje autokorelacijskih funkcija (AKF) $\delta^{18}\text{O}$ nizova podzemne vode u ovoj disertaciji poslužilo je kao prvi korak u ARIMA modeliranju te za dobivanje informacija o okršenosti sustava kojem pripadaju pojedini izvori. Box-Jenkins modeliranjem određeni su ARIMA modeli koji najbolje opisuju

vremenske promjene izotopnog sastava podzemnih voda. Stacionarnost, koja je preduvjet za ARIMA modeliranje, vremenskih nizova $\delta^{18}\text{O}$ postignuta je nakon uklanjanja sezonalnog i linearnog trenda. ARIMA modeliranje poslužio je i za generiranje reziduala koji su dali dodatne informacije o okršenosti područja u zaleđu izvora i bunara. Neke od primjena KKF u hidrologiji krša su: testiranje pretpostavke da jedan vremenski niz ima zakašnjesnu reakciju na promjene u drugom vremenskom nizu, ispitivanje ovisnosti između nizova, dobivanje informacija o odgovoru sustava na kišne događaje i određivanje srednjeg vremena zadržavanja vode u podzemlju (Padilla i Pulido-Bosch, 1995; Panagopoulos i Lambrakis, 2006). Kroskorelacijom količine oborine i reziduala preostalih nakon ARIMA modeliranja $\delta^{18}\text{O}$ nizova podzemne vode, dobivene su informacije o brzini i jačini reakcije sustava na oborinske ulaze.

3.3.3.1 Autokorelacijska i kroskorelacijska funkcija

Autokorelacija je korelacija vremenskog niza $X=(X_1,...,X_t,...,X_N)$ s vlastitim vrijednostima uz diskretno povećavanje vremenskog pomaka k . Za svaki vremenski pomak k računa se koeficijent autokorelacije. Autokorelacijska funkcija $r_{XX}(k)$ (AKF) je skup koeficijenata autokorelacije koji su organizirani kao funkcija vremenskog pomaka:

$$r_{XX}(k) = \frac{C_{XX}(k)}{\sigma_{XX}^2} \quad (3.3.4)$$

gdje je

$$C_{XX}(k) = \frac{1}{N} \sum_{t=1}^{N-k} (X_t - \bar{X})(X_{t+k} - \bar{X}), \quad k = 0, +1, +2, \dots, m \quad (3.3.5)$$

pri čemu je N broj članova niza, k je vremenski pomak, X_t je pojedini član vremenskog niza, \bar{X} aritmetička sredina vremenskog niza, $\sigma_{XX} = \sqrt{C_{XX}(0)}$ je standardna devijacija vremenskog niza, a m je broj autokorelacijskih koeficijenata za koji se preporučuje da bude manji od $N/3$ (Box i sur., 2008; Mangin, 1984, kako navode Kuhta i sur., 2012).

Kroskorelacijska funkcija $r_{XY}(k)$ je skup koeficijenata korelacije između dva vremenska niza (X i Y) koji su organizirani kao funkcija vremenskog pomaka k : ona daje informacije o jačini veze između nizova koja je funkcija vremenskog pomaka k . Barem jedna od vremenskih serija koje se kroskoreliraju mora imati karakteristike bijelog šuma (Box i sur., 2008). KKF stacionarnog bivarijantnog procesa dana je s:

$$r_{XY}(k) = \frac{C_{XY}(k)}{\sigma_{XX}\sigma_{YY}} \quad (3.3.6)$$

gdje je

$$C_{XY}(k) = \begin{cases} \frac{1}{N} \sum_{t=1}^{N-k} (X_t - \bar{X})(Y_{t+k} - \bar{Y}), & k = 0, +1, +2, \dots, m \\ \frac{1}{N} \sum_{t=1}^{N+k} (Y_t - \bar{Y})(X_{t-k} - \bar{X}), & k = 0, -1, -2, \dots, m \end{cases} \quad (3.3.7)$$

k je vremenski pomak, X_t i Y_t su promatrani članovi vremenskog niza, N broj parova u vremenskim nizovima, a $\sigma_{XX} = \sqrt{C_{XX}(0)}$ i $\sigma_{YY} = \sqrt{C_{YY}(0)}$ standardne devijacije vremenskih nizova (Box i sur., 2008).

Autokorelacijska funkcija $r_{XX}(k)$ dobiva se kada se u relaciji (3.3.6) Y zamijeni sa X , pa se može reći da je autokorelacija kroskorelacija vremenskog niza sa samom sobom. Za izračun koeficijenata autokorelacije i kroskorelacije korišten je statistički program Statistica 10 (StatSoft Inc., SAD). Uz koeficijente autokorelacije i kroskorelacije izračunate su i odgovarajuće standardne pogreške. U slučaju autokorelacije dane su Q-vrijednosti Ljung-Box statistike¹ kao i statistička značajnost tih vrijednosti.

3.3.3.2 ARIMA modeliranje

Neka je y_t vremenski niz gdje je $t=1, \dots, N$, a N duljina niza. Ako u vremenskom nizu postoji sezonska varijacija i/ili trend, tada niz možemo podijeliti na dvije komponente:

$$y_t = \chi_t + Y_t \quad (3.3.8)$$

gdje je χ_t funkcija oblika:

$$\chi_t = c_1 + c_2 \cdot t + c_3 \cos\left(\frac{2\pi}{T} \cdot t - c_4\right) \quad (3.3.9)$$

c_1 je konstanta koja predstavlja vrijednost oko koje ostale vrijednosti osciliraju, c_2 je koeficijent linearnog trenda, t je vrijeme, c_3 je amplituda, c_4 fazna korekcija i T period.

Y_t je stohastička komponenta. Ako je Y_t stacionarna može se konstruirati autoregresivni (AR) model p -reda (3.3.10) i/ili moving average (MA) model q -reda (3.3.11):

¹ statistički postupak kojim se utvrđuje razlikuju li se izračunati koeficijenti statistički značajno od 0

$$Y_t = \sum_{i=1}^p \phi_i Y_{t-i} + \varepsilon_t \quad (3.3.10)$$

$$Y_t = \varepsilon_t - \sum_{i=1}^q \theta_i \varepsilon_{t-i} \quad (3.3.11)$$

U AR modelu trenutna vrijednost niza izražava se kao linearna kombinacija p prethodnih vrijednosti procesa (Y_{t-i}) i bijelog šuma (ε_t), dok kod MA modela Y_t linearno ovisi o konačnom broju (q) prethodnih slučajnih šokova (ε_{t-i}) (Box i sur., 2008). Kada su oba modela (3.3.10) i (3.3.11) uključena u jedan model, dobiva se autoregresivni- moving average (ARMA) model reda (p, q). Ako je Y_t nestacionarna, može se konstruirati autoregresivni-integrirani-moving average (ARIMA) model reda (p, d, q), gdje je d red diferencije nakon koje je postignuta stacionarnost. U ovoj disertaciji ARIMA modeliranje provedeno je Box-Jenkins metodom u tri faze: identifikacija modela, određivanje parametara modela i verifikacija modela (Slika 3.3.2). Prva faza modeliranja shematski je prikazana na Slici 3.3.3. i uključuje analizu autokorelacijske funkcije, parcijalne autokorelacijske funkcije PAKF² te prošireni Dickey Fuller test (ADF) jediničnog korijena za ispitivanje stacionarnosti niza³. Parametri modela određeni u statističkom programu E-Views 7.2 (IHS.Inc., SAD). Za prosudbu adekvatnosti modela korišteni su koeficijent determinacije (R^2) i Akaike informacijski kriterij (AIC, poželjne su što manje vrijednosti ovog kriterija).

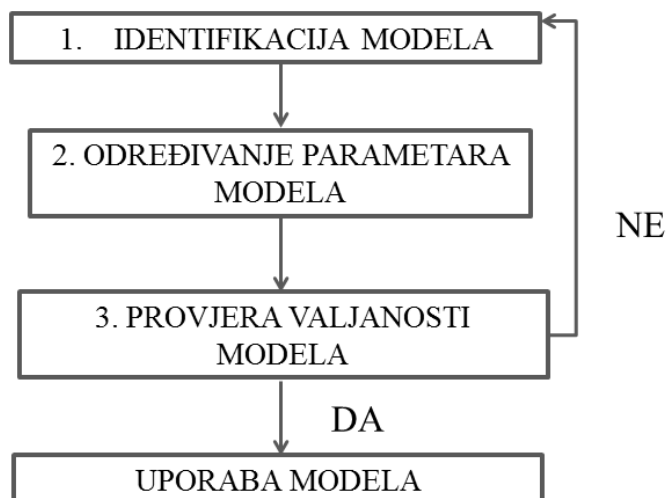
Interpolacija podataka koji nedostaju obavljena je pomoću Catmull-Rom Spline-a: korištenjem dvije točke koje prethode podatku koji nedostaje (P_{i-1}, P_{i-2}) i dvije točke koje slijede nakon njega (P_{i+1}, P_{i+2}) na sljedeći način:

$$\begin{aligned} \text{interpolirana vrijednost} = & (2\lambda^3 - 3\lambda^2 + 1) P_{i-1} + (\lambda^3 - 2\lambda^2 + \lambda)(P_{i+1} - P_{i-2}) - (2\lambda^3 - 3\lambda^2) P_{i+1} \\ & + (\lambda^3 - \lambda^2)(P_{i+2} - P_{i-1}) \end{aligned} \quad (3.3.12)$$

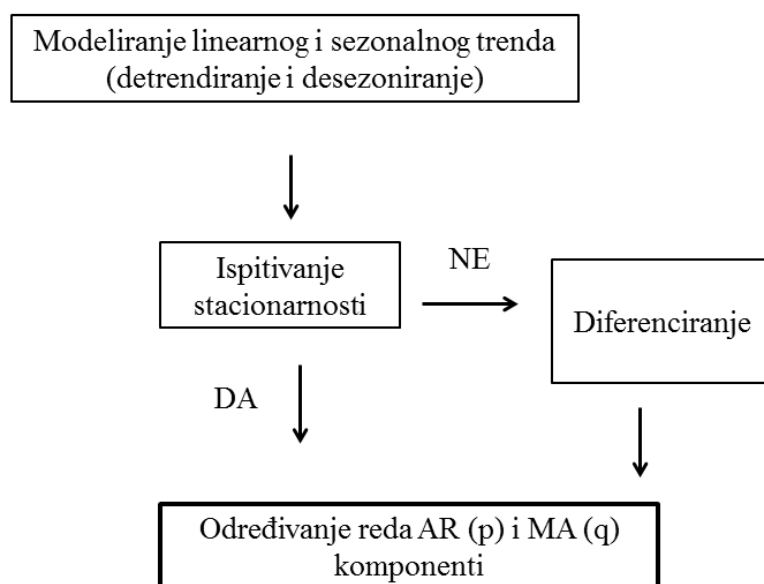
gdje je λ položaj podatka koji nedostaje podijeljen sa ukupnim brojem podataka koji nedostaju (IHS, 2013).

² Parcijalna autokorelacija je uvjetna korelacija, a koeficijent parcijalne autokorelacije reda k je pokazatelj statističke ovisnosti Y_t i Y_{t-1} , uz neutraliziran utjecaj autokorelacije člana procesa u vremenu t i pomakom manjim od k (Šošić, 2004). PAKF ima važnu ulogu u određivanju AR modela: iz grafičkog prikaza PAKF određuje se odgovarajući red p autoregresivnog procesa $AR(p)$ (Box i sur., 2008).

³ Uzmimo za primjer jednostavan $AR(1)$ proces: $Y_t = \phi Y_{t-1} + \varepsilon_t$. Ako je $|\phi| \geq 1$ tada je Y_t nestacionarna serija i njena varijanca raste u vremenu. Za $|\phi| < 1$, Y_t je stacionarna. ADF testom se testira nul-hipoteza o postojanju jediničnog korijena ($|\phi| = 1$), a alternativna hipoteza kaže da je $|\phi| < 1$. Nul-hipoteza se odbacuje ako je apsolutni iznos zračunate t vrijednosti veći od kritične vrijednosti za određenu razinu statističke značajnosti (IHS, 2013).



Slika 3.3.2. Faze izgradnje Box-Jenkins modela (modificirano prema Box i sur., 2008).



Slika 3.3.3. Shematski prikaz 1. faze Box-Jenkins modeliranja.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Meteorološke i hidrološke prilike u periodu istraživanja

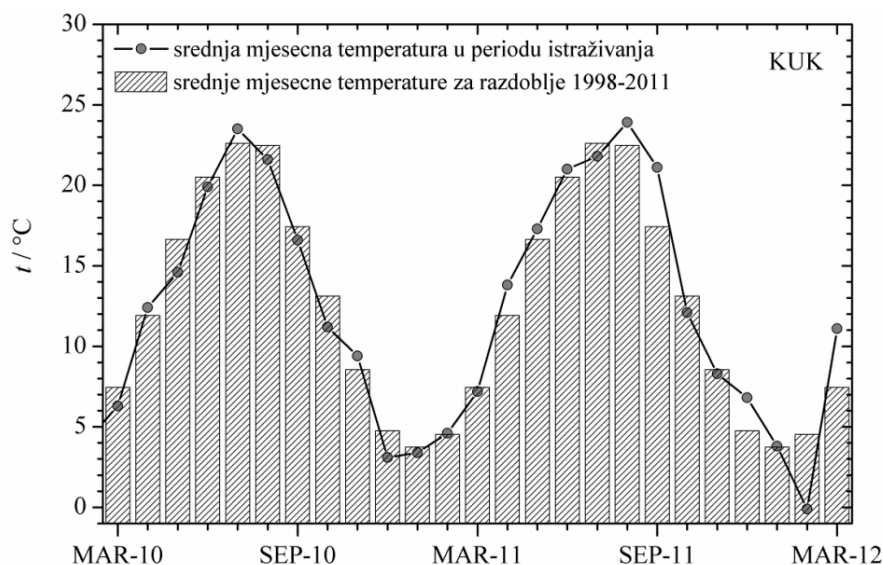
Za primjerenu interpretaciju vremenskih nizova izotopnih vrijednosti u oborini i podzemnoj vodi neophodno je poznavati meteorološke i hidrološke prilike na području prihranjivanja vodonosnika. Zbog toga su u nastavku analizirani podatci Državnog hidrometeorološkog zavoda o protoku na Izvoru Rječine i količini oborine na postajama Klana i Kukuljanovo, pri čemu je Klana uzeta kao predstavnik ulazne oborine za izvore sliva Izvora Rječine, Zvira i Martinšćice, dok je oborina na Kukuljanovu odabrana kao predstavnik ulazne oborine za izvore u Bakarskom zaljevu. Za postaju Kukuljanovo analizirani su i podatci o temperaturama zraka⁴.

4.1.1. Temperatura zraka

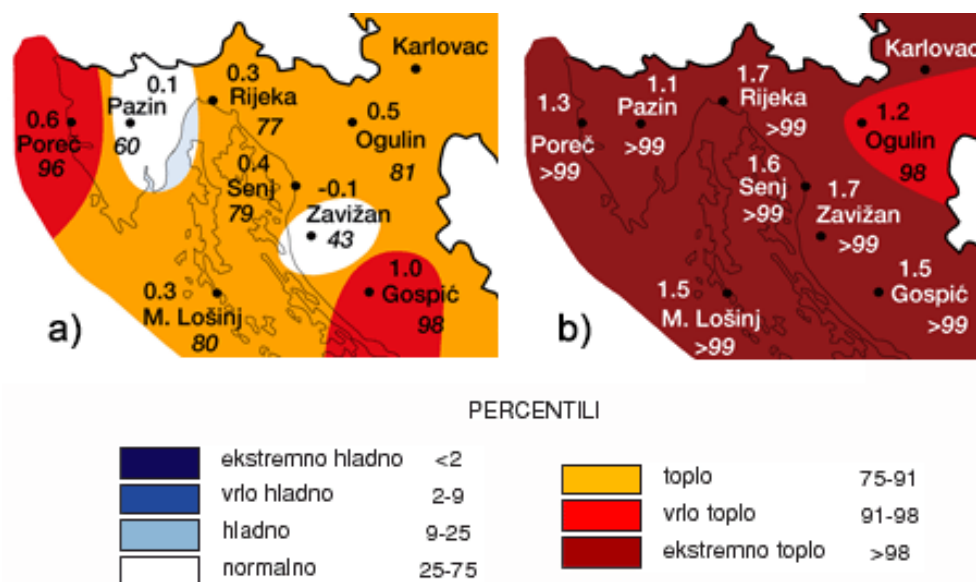
Na Slici 4.1.1 prikazane su srednje mjesečne temperature zraka u razdoblju od ožujka 2010. do ožujka 2012. na postaji Kukuljanovo. Radi usporedbe na slici su prikazane i prosječne mjesečne temperature zraka za razdoblje 1998.-2011. Taj period odabran je zato što je na meteorološkoj postaji Kukuljanovo redovito praćenje temperature zraka započelo tek u svibnju 1997. godine. Najviše srednje mjesečne temperature zraka javljaju se u ljeti (srpanj i kolovoz), dok su najniže srednje mjesečne temperature karakteristika zimskih mjeseci (siječanj i veljača).

Prema analizi odstupanja od klimatskog prosjeka posljednjeg standardnog klimatskog razdoblja 1961.-1990., ljeta u periodu istraživanja su bila ekstremno topla, kao i proljeće 2011., dok su jesen 2011. i proljeće 2012. godine bili vrlo topli (DHMZ, 2013). Zimske mjesečne temperature u razdoblju istraživanja nisu značajno odstupale od mjesečnih srednjaka standardnog klimatskog razdoblja 1961.-1990. Prema istoj analizi na području istraživanja 2010. godina je bila topla, a 2011. godina ekstremno topla (Slika 4.1.2).

⁴ Postaja Kukuljanovo je jedina meteorološka postaja na području prihranjivanja proučavanih vodonosnika. Postaja Klana je klimatološka postaja na kojoj se ne obavljaju mjerenja temperature zraka.



Slika 4.1.1. Srednje mjesečne temperature zraka i dugogodišnji mjesečni temperaturni srednjaci za meteorološku postaju Kukuljanovo.



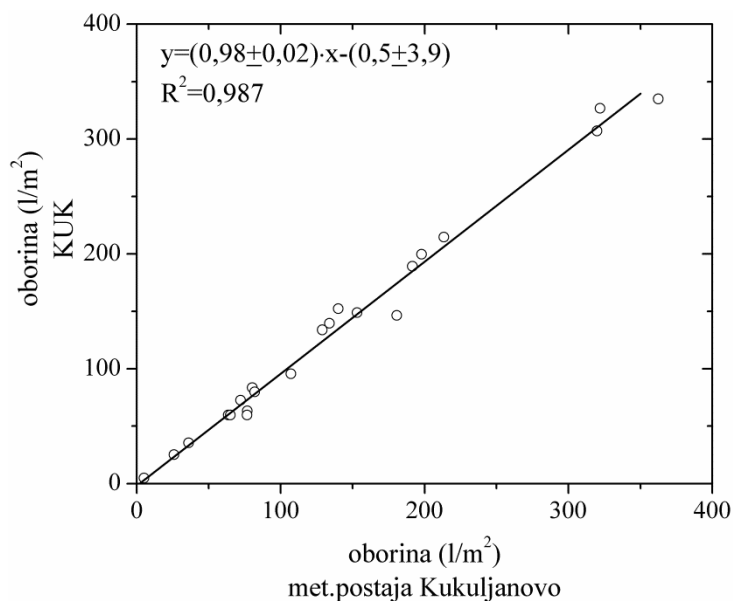
Slika 4.1.2. Odstupanje srednje mjesečne temperature zraka (°C) za a) 2010. godinu i b) 2011. godinu od prosječnih vrijednosti (1961.-1990.) (modificirano prema DHMZ, 2013).

4.1.2. Oborina

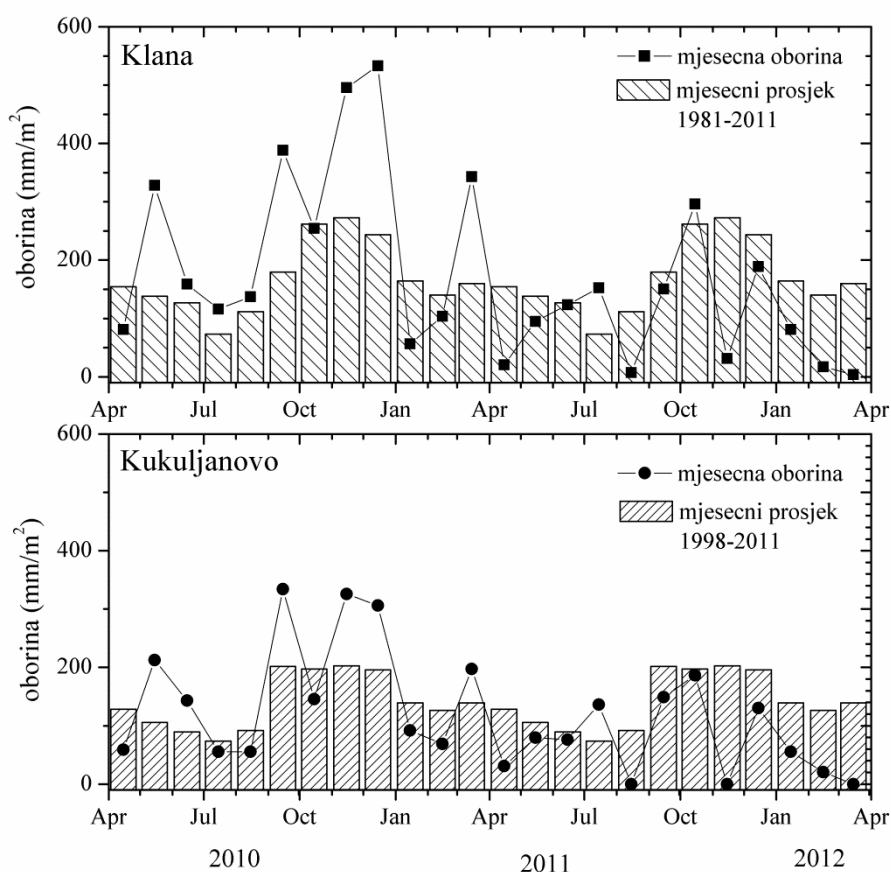
Na Slici 4.1.3. prikazan je korelacijski dijagram mjesečnih količina oborine prikupljenih od travnja 2010. do ožujka 2012. godine na meteorološkoj postaji Kukuljanovo (DHMZ) i stanici za prikupljanje mjesečne oborine Kukuljanovo (kišomjerna stanica KUK, SILab Rijeka). Wilcoxonovim testom potvrđeno je da između količine oborine prikupljene na ove dvije stanice ne postoji statistički značajna razlika ($p=0,073$, Prilog I: Tablica 7.1.1). Regresijska analiza količine oborine između ove dvije stanice (vrijednost koeficijenta smjera pravca bliska 1, brojčana vrijednost odsjeka na ordinatnoj osi bliska 0 i visok koeficijent determinacije, Slika 4.1.3) također ukazuje da na to da su iznosi količine oborine na ove dvije stanice vrlo slični. Time je potvrđena ispravnost prikupljanja oborine na stanici KUK SILab Rijeka. Budući da je oborina na svim stanicama korištenim u ovom istraživanju prikupljana na jednak način, time je potvrđena vjerodostojnost podataka o količini oborine za svaku od njih.

Na Slici 4.1.4. prikazane su mjesečne količine oborine na postaji KUK i klimatološkoj stanici Državnog hidrometeorološkog zavoda u Klani, za period od travnja 2010. do ožujka 2012. Te količine uspoređene su s prosječnim mjesečnim količinama oborine za meteorološku postaju Kukuljanovo u razdoblju od 1998.-2011., i klimatološku postaju Klana u razdoblju 1981.-2011.⁵ Srednja mjesečna količina oborine ima minimum u ljetnim, a maksimum u jesenskim mjesecima. U usporedbi sa dugogodišnjim oborinskim srednjacima može se reći da godine 2010. i 2011. predstavljaju ekstremne godine: jesen 2010. godine imala je iznadprosječnu količinu oborine, dok je gotovo čitavu 2011-tu godinu obilježila ispodprosječna količina oborine (Slika 4.1.4). Trend male količine oborine nastavljen je i u prva tri mjeseca 2012. godine. Ove zaključke potvrđuje i analiza odstupanja od klimatskog prosjeka posljednjeg standardnog klimatskog razdoblja 1961.-1990.: 2010. godina je za područje istraživanja okarakterizirana kao kišna do ekstremno kišna, a 2011. godina je bila ekstremno sušna (Slika 4.1.5).

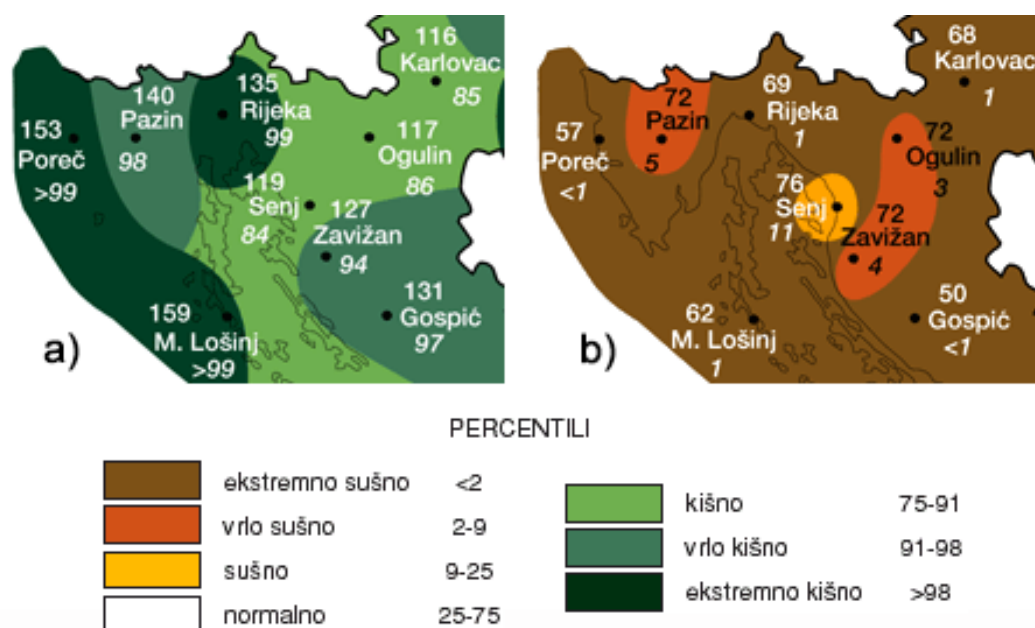
⁵ Početne godine razdoblja, za koja su računate prosječne mjesečne količine oborina, jesu početna godina motrenja na klimatološkoj stanici Klana (1981.), odnosno godina početka motrenja na meteorološkoj stanici Kukuljanovo (1998.).



Slika 4.1.3. Korelacijski dijagram mjesečne količine oborine za meteorološku postaju Kukuljanovo (DHMZ) i postaju za prikupljanje mjesečne oborine KUK (SILab Rijeka).



Slika 4.1.4. Mjesečna količina oborine prikupljena na kišomjeru Kukuljanovo (KUK) i klimatološkoj stanici Klana, uspoređena s odgovarajućim dugogodišnjim mjesečnim srednjacima količine oborine za stanice DHMZ-a Kukuljanovo i Klana.



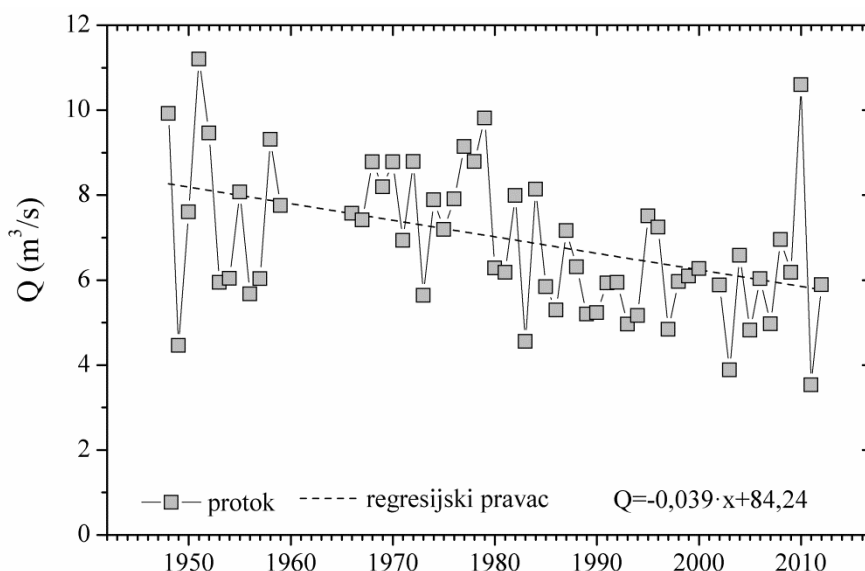
Slika 4.1.5. Količina oborine za a) 2010. i b) 2011. godinu izražena u % višegodišnjeg (1961.-1990.) mjesečnog srednjaka (modificirano prema DHMZ, 2013).

4.1.3. Protok Izvora Rječine

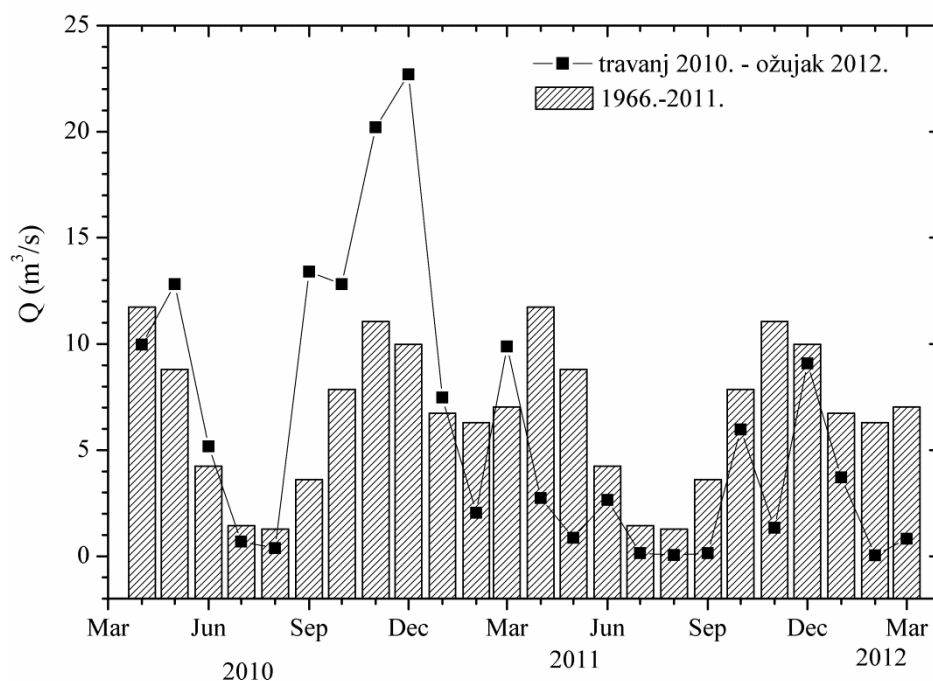
Protok je jedna od najvažnijih veličina u hidrološkim analizama i kao takav je neizostavan dio istraživanja krških vodonosnika. Međutim, osim na Izvoru Rječine, na niti jednom od ostalih izvora uključenih u ovo istraživanje, nije uspostavljeno redovito mjerenje protoka te su zbog toga analize i diskusija rezultata na ostalim izvorima provedene na osnovu protoka zabilježenih na Izvoru Rječine.

Analizom srednjeg godišnjeg protoka Izvora Rječine u razdoblju od 1948. do 2012. godine, utvrđen je trend opadanja izdašnosti izvora (Slika 4.1.6). Na istoj slici se može uočiti da su 2010. i 2011. godina ekstremne godine i po pitanju protoka: 2010. godina je jedna od najvodnijih godina, a 2011. godina je najsušnija godina od kada se bilježe protoci na izvoru. Na Slici 4.1.7. uspoređeni su srednji mjesečni protoci u razdoblju istraživanja sa srednjim mjesečnim protocima razdoblja 1966.-2011. U tijeku jedne godine, na srednjim mjesečnim protocima razdoblja 1966.-2011. ističu se dva vrška i dva dola. Pojava prvog vrška u travnju vjerojatno je povezana s topljenjem snijega, dok se drugi (u studenom) najvjerojatnije javlja kao posljedica jakih jesenskih kiša. Izraženiji dol srednjih mjesečnih protoka javlja se u ljeti (srpanj, kolovoz) i posljedica je male količine oborine, visokih temperatura zraka i velike evapotranspiracije što naposljetku dovodi do presušivanja izvora. Manje izražen dol u zimi

(siječanj, veljača) može biti uzrokovan niskim temperaturama, smrznutim tlom, kao i manjom količinom oborine u odnosu na kišno jesensko razdoblje koje mu prethodi. Mjesečni srednjaci protoka od travnja 2010. do ožujka 2012. godine imaju sličnu dinamiku kao i srednjaci dugogodišnjeg razdoblja, s tom razlikom da je gotovo čitava 2010. godina natprosječno vodna, a u siječnju 2011. godine je započelo sušno razdoblje koje je nastavljeno i u prvim mjesecima 2012. godine (Slika 4.1.7).

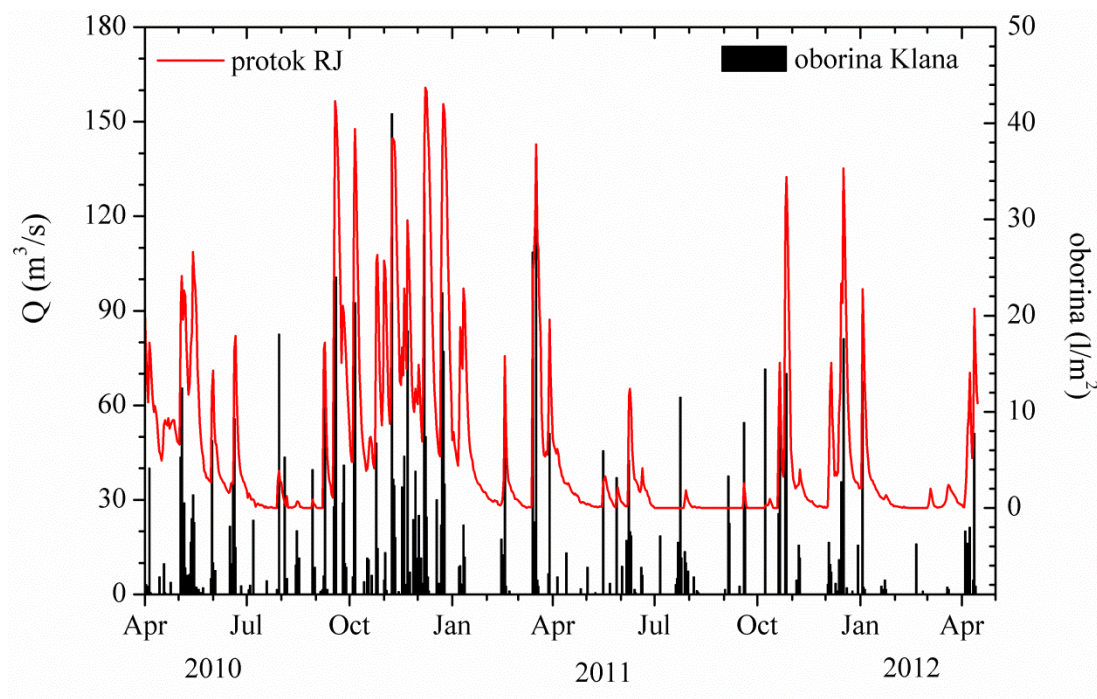


Slika 4.1.6. Srednji godišnji protoci Izvora Rječine od 1948. do 2012. godine.



Slika 4.1.7. Usporedba srednjih mjesečnih protoka na Izvoru Rječine u razdoblju travanj 2010.-ožujak 2012. i prosječnih mjesečnih protoka za razdoblje 1966.-2011.

Na Slici 4.1.8. prikazani su dnevni protoci na Izvoru Rječine i dnevna količina oborine zabilježena na klimatološkoj postaji Klana za period od travnja 2010. do svibnja 2012. Za hladni dio hidrološke godine (listopad-ožujak) karakteristična je brza i jaka reakcija protoka Izvora Rječine na ulaznu oborinu. U toplom dijelu godine (travanj-rujan) ta reakcija nije toliko izražena zbog visokih temperatura zraka, aktivnosti vegetacije i jake evapotranspiracije.



Slika 4.1.8. Dnevni protok na Izvoru Rječine i dnevna količina oborine na klimatološkoj postaji Klana u razdoblju istraživanja.

4.2. Analiza izotopnog sastava oborine

U prirodnom kružnom toku vode, oborina čini poveznicu između vodnih tijela iznad kojih se odvija primarna evaporacija (mora i oceani) i podzemnih voda, zbog čega je proučavanje izotopnog sastava oborine dio izotopne karakterizacije svakog pa tako i krškog vodonosnika.

4.2.1. Mjesečni uzorci oborine

Za mjesečno prikupljanje oborine na području istraživanja korišteno je šest kišomjernih stanica. Popis kišomjernih stanica, koordinate i nadmorske visine njihovih lokacija dane su u Tablici 2.4.1. Pri odabiru lokacija za postavljanje kišomjera nastojalo se što bolje pokriti područje prihranjivanja. Međutim, budući da najveći dio područja prihranjivanja promatranih slivova zauzima nenastanjeno, šumovito, planinsko područje, broj odgovarajućih lokacija za redovito mjesečno uzorkovanje oborine je ograničen. Zbog toga su kišomjeri raspoređeni tako da se nalaze samo unutar granica sliva Rječine, Zvira i Martinšćice (Slika 2.1.1).

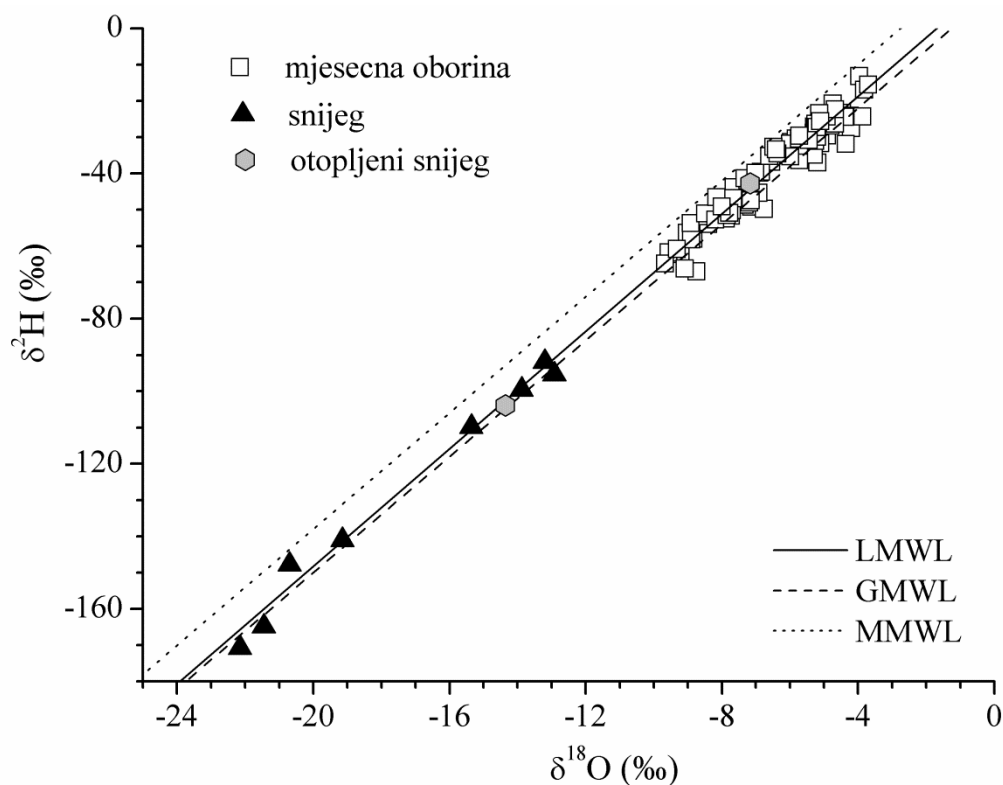
Uzorci mjesečne oborine sa svih kišomjera te uzorci snježnog pokrivača kao i uzorci snijega kod kojega je započeo proces otapanja, poslužili su za određivanje lokalne linije meteorske vode (LMWL) čitavog područja istraživanja (Slika 4.2.1):

$$\delta^2\text{H}=(8,1\pm0,1)\cdot \delta^{18}\text{O}+(13,7\pm0,9)\text{‰} \quad R^2=0,98 \quad (4.2.1)$$

Na Slici 4.2.1 se vidi da se lokalna linija meteorske vode (LMWL) nalazi između globalne linije meteorske vode i linije meteorske vode za istočni Mediteran (EMMWL). Takav položaj LMWL-a je, uz to što je jednadžba za LMWL gotovo identična jednadžbi linije meteorske vode za zapadni Mediteran (1.2.4), potvrda prisustva mediteranskih i atlantskih zračnih masa na području istraživanja.

U Tablici 4.2.1. su dane minimalne i maksimalne vrijednosti te vagane aritmetičke sredine (s količinom oborine kao ponderom) $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ i suviška deuterija u mjesečnoj oborini. U vremenskim nizovima izotopnih vrijednosti oborine (Slike 4.2.2 i 4.2.3) nisu utvrđene sezonske oscilacije o kojima su za područje Jadrana izvijestili Vreća i sur. (2006): koeficijenti autokorelacije za vremenski niz $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti u uzorcima prikupljenim na Kukuljanovu (KUK) nisu statistički značajni (Prilog I: Tablica 7.1.2), a isto vrijedi i za parametre periodičke regresije (Prilog I: Tablica 7.1.3). Kako su na ostalim stanicama

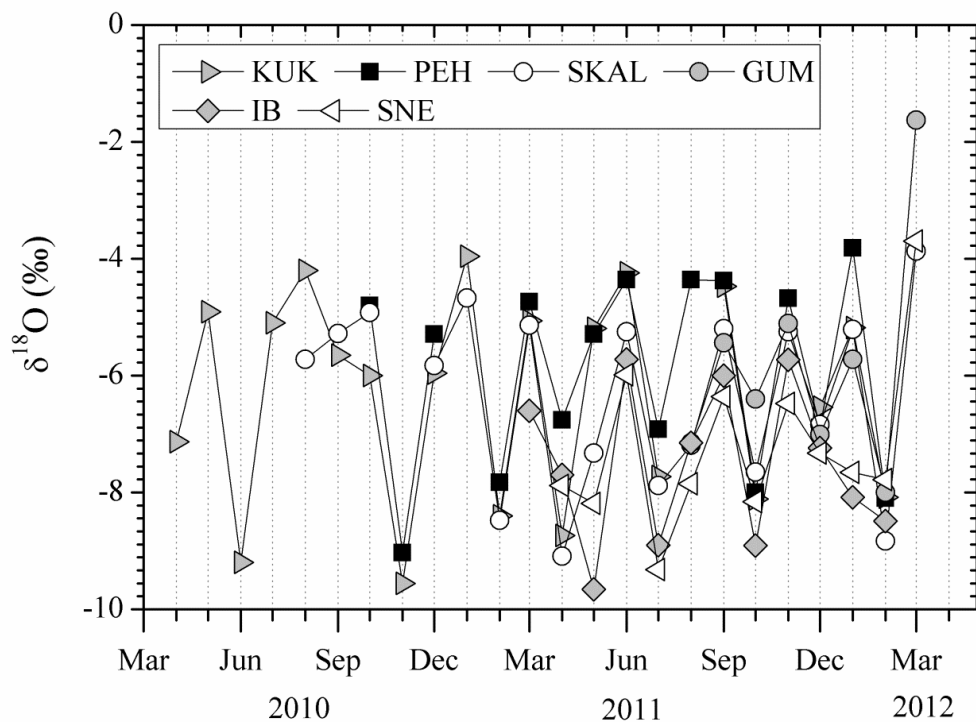
prikupljena manje od 24 uzorka, za ostale vremenske nizove nisu određivani koeficijenti autokorelacije niti je za njih provedena periodička regresijska analiza. Zbog vrlo jake veze između $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ ($r=0,99$, $p<0,001$) daljnja analiza vremenskih nizova stabilnih izotopa ograničena je samo na $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti.



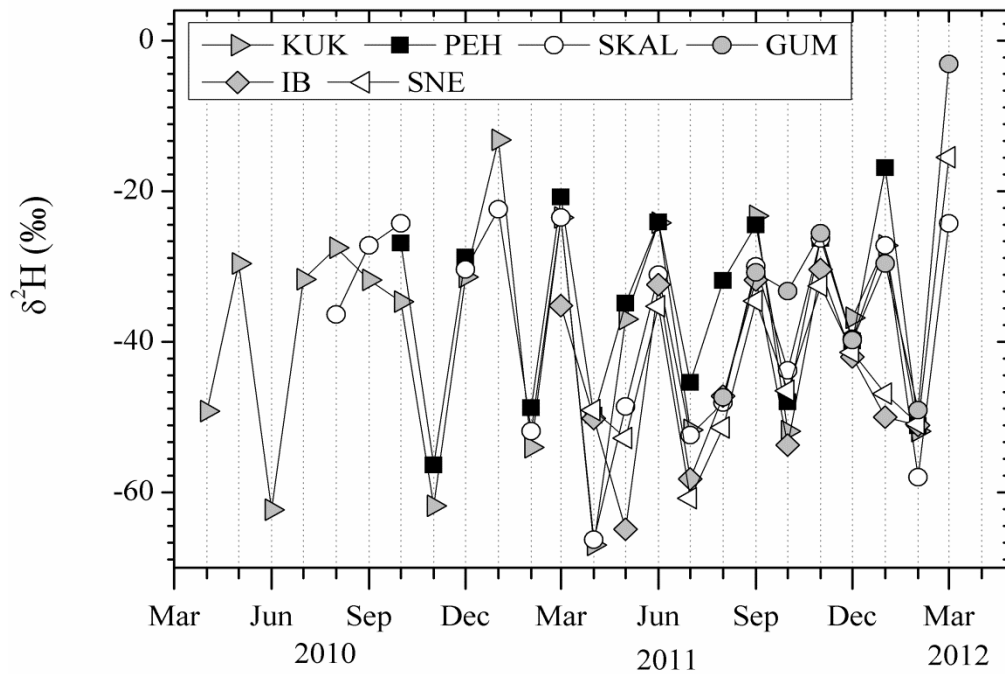
Slika 4.2.1. $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ korelacijski dijagram za uzorke oborine. Na slici su istaknute lokalna linija meteorske vode (LMWL, 4.2.1), globalna linija meteorske vode (GMWL) i linija meteorske vode za istočni Mediteran (EMMWL).

Tablica 4.2.1. Izotopne δ vrijednosti i suvišak deuterija u mjesečnoj oborini

| postaja | nadm. visina (m) | $\delta^{18}\text{O}$ (‰) | | | $\delta^2\text{H}$ (‰) | | | suvišak deuterija (‰) | | |
|---------|------------------|---------------------------|-------|----------------|------------------------|-------|----------------|-----------------------|-------|----------------|
| | | min | max | vagana sredina | min | max | vagana sredina | min | max | vagana sredina |
| KUK | 281 | -9,56 | -3,96 | -6,46 | -67 | -13,2 | -38,7 | 2,92 | 18,48 | 12,95 |
| PEH | 278 | -9,03 | -3,82 | -6,46 | -56,4 | -16,9 | -38,2 | 2,98 | 17,12 | 13,46 |
| SKAL | 526 | -9,09 | -3,87 | -6,09 | -66,3 | -22,4 | -34 | 6,42 | 17,62 | 14,72 |
| IB | 1043 | -9,66 | -5,72 | -7,74 | -64,9 | -30,4 | -46,8 | 10 | 17,6 | 15,11 |
| SNE | 1300 | -9,32 | -3,7 | -7,66 | -60,8 | -15,5 | -45,6 | 11,34 | 19,24 | 15,7 |
| GUM | 688 | -8 | -1,63 | -5,68 | -49,1 | -3,1 | -32,1 | -5,92 | 17,9 | 13,28 |

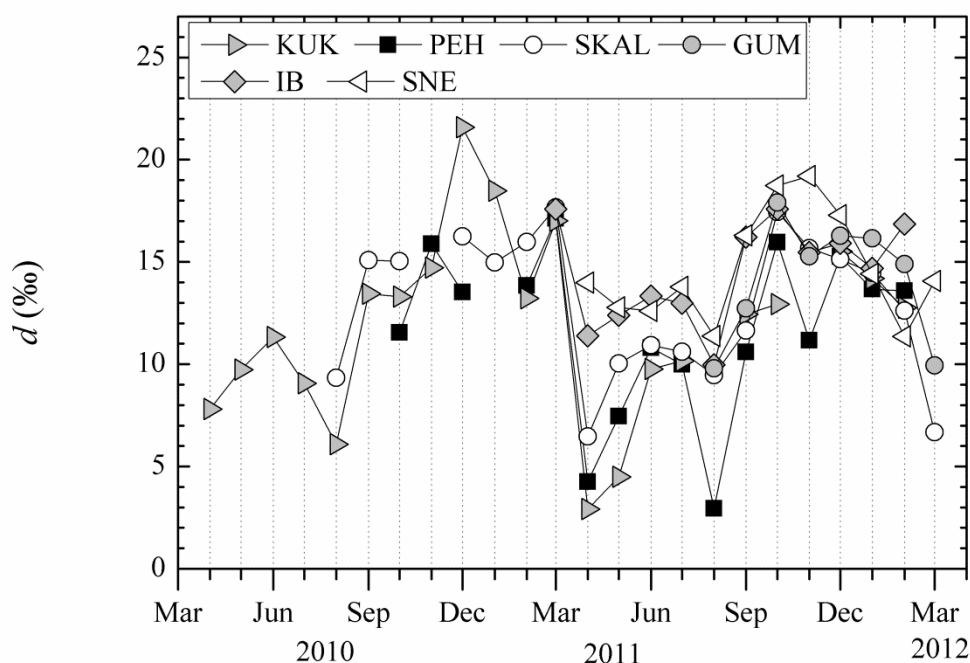


Slika 4.2.2. Vremenski nizovi $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti mjesečnih uzoraka oborine.



Slika 4.2.3. Vremenski nizovi $\delta^2\text{H}$ vrijednosti mjesečnih uzoraka oborine.

Analiza vremenske promjene suviška deuterija oborine ukazala je na različito podrijetlo zračnih masa prisutnih na području istraživanja u različitim dijelovima hidrološke godine: vrijednosti suviška deuterija mjesečnih vrijednosti oborine pokazuju sezonske oscilacije s višim vrijednostima u hladnom dijelu (listopad-ožujak) u odnosu na vrijednosti u toplom dijelu (travanj-rujan) hidrološke godine (Slika 4.2.4). Takvo ponašanje vrijednosti suviška deuterija u oborini tipično je za sjevernu hemisferu (Araguas-Araguas i sur., 2000). Mediteran je klasičan primjer vodnog tijela nad kojim se stvaraju zračne mase s visokim vrijednostima suviška deuterija (u uzorcima vodene pare prikupljenim na južnom Jadranu izmjerene su vrijednosti suviška deuterija više od 30 ‰), dok su vrijednosti suviška deuterija zračnih masa koje potječu sa Atlantskog oceana niže (Cruz-San Julian i sur., 1992; Gat i Carmi, 1987; Gat i sur., 2003). Prema tome, uočene sezonske promjene se mogu objasniti time da je područje istraživanja u zimskim mjesecima pod utjecajem mediteranskih zračnih masa, dok u ljetnim mjesecima zračne mase nad područjem istraživanja potječu s Atlantskog oceana.



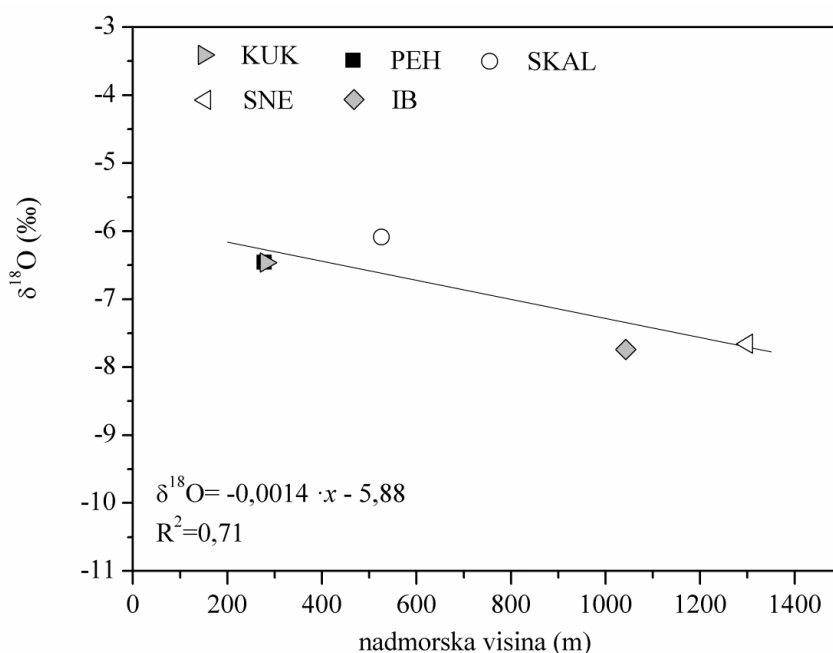
Slika 4.2.4. Vremenski nizovi vrijednosti suviška deuterija mjesečne oborine.

Visinski učinak na izotopni sastav oborine izračunat je pomoću vaganih sredina δ vrijednosti (s količinom oborine kao ponderom), (Slika 4.2.5):

$$\delta^{18}\text{O} (\text{‰}) = -0,0014 (\text{‰/m}) \cdot x (\text{m}) - 5,88 (\text{‰}) \quad R^2=0,71 \quad (4.2.2)$$

$$\delta^2\text{H} (\text{‰}) = -0,009 (\text{‰/m}) \cdot x (\text{m}) - 34,2 (\text{‰}) \quad R^2=0,53 \quad (4.2.3)$$

gdje je x nadmorska visina. U izračun su bile uključene sve stanice osim Gumanca, jer je na toj lokaciji prikupljanje trajalo kraće od godinu dana. Visinski učinci za $\delta^{18}\text{O}$ (-0,14 ‰/100 m) i $\delta^2\text{H}$ (-0,9 ‰/100 m) su slabi tj. usporedivi su s pogreškama mjerenja za kisik i vodik. Mala vrijednost visinskih gradijenata može biti posljedica miješanja dva različita tipa klime: jednog u priobalnom dijelu područja istraživanja i drugog u zaleđu.



Slika 4.2.5. Visinski učinak za $\delta^{18}\text{O}$ u oborini.

Dobiveni vertikalni gradijent za kisik od -0,14 ‰/100 m ($R^2=0,71$) je slabiji u odnosu na gradijent -0,2 ‰/100 m ($R^2=0,99$) o kojem su izvijestili Roller-Lutz i suradnici (2013). Razlika između navedenih gradijenata može biti posljedica toga što su za izračun visinskog učinka u ovoj disertaciji korištene vremenske serije različitih duljina (najduža za KUK, najkraća za SNE), dok su Roller-Lutz i sur. (2013) koristili $\delta^{18}\text{O}$ vremenske serije oborine koja je na svim stanicama uključenim u istraživanje prikupljana od studenog 2008. do listopada 2010. Zbog toga se gradijent od -0,2 ‰/100 m može smatrati pouzdanijim. Iako se brojčana vrijednost gradijenta od -0,14 ‰/100 m neće koristiti za računanje srednje visine prihranjivanja izvora, treba naglasiti da je vrijednost koeficijenta korelacije, između nadmorske visine i vagane sredine $\delta^{18}\text{O}$ u oborini, statistički značajna ($r=0,84$, $p=0,046$) što

dozvoljava diskusiju o relativnim odnosima nadmorskih visina područja prihranjivanja na osnovu poznavanja $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti podzemnih voda.

4.2.2. Dnevni uzorci kiše

Uz mjesečne uzorke oborine, na lokaciji Pehlin (PEH) su prikupljeni i dnevni uzorci kiše. Ovi uzorci su analizirani kako bi se uočili događaji koji će kasnije poslužiti za analizu reakcije vodonosnika na oborinski ulaz. U razdoblju od studenog 2010. do siječnja 2012. prikupljen je 71 uzorak dnevne kišnice. Minimalne i maksimalne vrijednosti te vagana sredina (s količinom oborine kao ponderom) $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ i suviška deuterija prikupljenih uzoraka, dane su u Tablici 4.2.2. Usporedbom tih vrijednosti s vrijednostima mjesečnih uzoraka oborine prikupljenih na istoj lokaciji (Tablica 4.2.1) može se uočiti značajna razlika u minimalnim i maksimalnim vrijednostima, ali su iznosi vaganih sredina vrlo bliski.

Tablica 4.2.2. Izotopne vrijednosti i suvišak deuterija u dnevnim uzorcima kišnice.

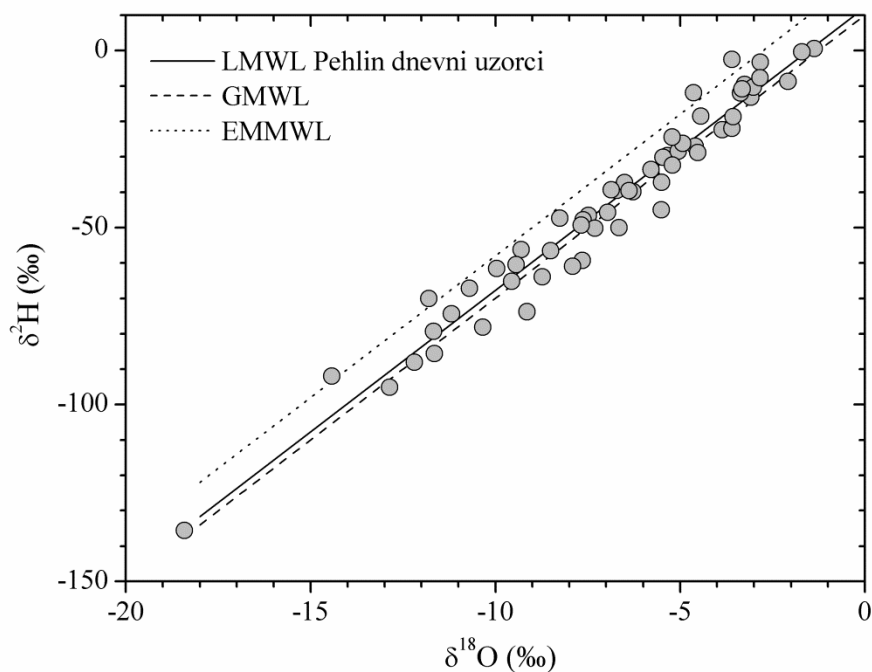
| $\delta^{18}\text{O}$ (‰) | | | $\delta^2\text{H}$ (‰) | | | d (‰) | | |
|---------------------------|-------|----------------|------------------------|-----|----------------|---------|-------|----------------|
| min | max | vagana sredina | min | max | vagana sredina | min | max | vagana sredina |
| -18,4 | -1,37 | -6,69 | -135,6 | 0,6 | -38,2 | -0,92 | 26,68 | 15,26 |

Lokalna linija meteorske vode za dnevne uzorke kiše (LMWL Pehlin dnevni uzorci) prikazana je na Slici 4.2.6. i glasi:

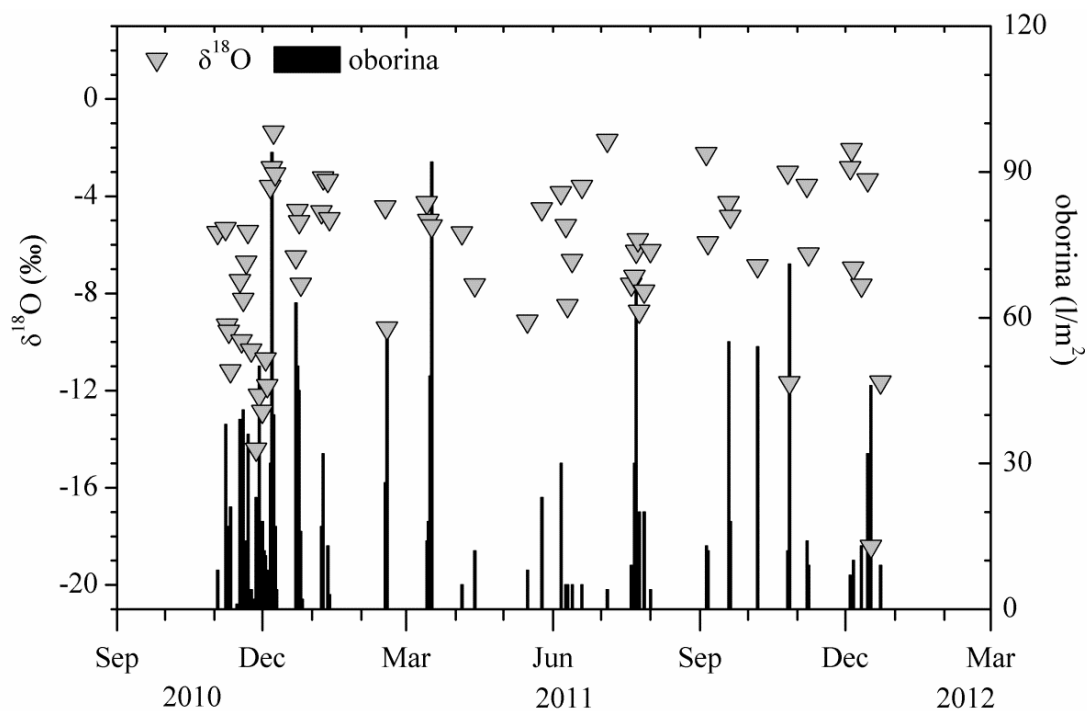
$$\delta^2\text{H} = (7,99 \pm 0,22) \cdot \delta^{18}\text{O} + (12,2 \pm 1,7) \text{ ‰} \quad R^2 = 0,96 \quad (4.2.4)$$

Jednadžba pravca regresije (4.2.4) vrlo je bliska lokalnoj liniji meteorske vode (LMWL dana relacijom 4.2.1) uz nešto nižu vrijednost odsječka na ordinatnoj osi. Zbog visokog koeficijenta korelacije ($r=0,98$, $p<0,001$) u daljnjoj analizi bit će riječi samo o $\delta^{18}\text{O}$ vrijednostima.

U vremenskom nizu $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti nisu uočene sezonske promjene (Slika 4.2.7): vrijednosti se nalaze u intervalu od -3 ‰ do -12 ‰ neovisno o hidrološkoj sezoni. Uzorci obogaćeni težim izotopom (^{18}O) javili su se u ljeti (lipanj 2011.: -3,8 ‰; 30 mm) ali i u zimi (prosinac 2010.: -2,83 ‰; 94 mm i -1,37 ‰; 40 mm). Najnegativnije kiše pale su u studenom 2010. (-14,42 ‰; 23 mm) i prosincu 2011. godine (-18,4 ‰; 46 mm).



Slika 4.2.6. $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ korelacijski dijagram dnevnih uzoraka kiše s pripadajućom lokalnom linijom meteorske vode (LMWL Pehlin dnevni uzorci), globalnom linijom meteorske vode (GMWL) i linijom meteorske vode za istočni Mediteran (EMMWL).



Slika 4.2.7. $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti i količina dnevnih uzoraka kišnice prikupljenih na lokaciji Pehlin.

4.2.3. Snijeg

Izotopne vrijednosti snijega kreću se u rasponu od -22,15 ‰ do -7,17 ‰ za $\delta^{18}\text{O}$ te od -170,7 ‰ do -42,7 ‰ za $\delta^2\text{H}$ (Tablica 4.2.3). Vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ su izvrsno korelirane ($r=0,999$, $p<0,001$). Vrijednosti suviška deuterija uzoraka snijega nalaze se u rasponu od 6,48‰ do 14,63 ‰ (Tablica 4.2.3).

Tablica 4.2.3. $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ i vrijednosti suviška deuterija uzoraka snijega.

| Lokacija | Datum | $\delta^{18}\text{O}$ (‰) | $\delta^2\text{H}$ (‰) | d (‰) | Vrsta uzorka |
|----------|-----------|------------------------------|---------------------------|------------|-------------------------|
| Kastav | 10.3.2010 | -22,15 | -170,72 | 6,48 | snijeg |
| Kastav | 11.3.2010 | -21,45 | -164,85 | 6,75 | snijeg |
| GUM | 3.1.2012 | -13,2 | -92 | 13,6 | snijeg |
| GUM | 3.1.2012 | -7,17 | -42,7 | 14,66 | otopljeni snijeg (voda) |
| SNE | 3.1.2012 | -13,88 | -99,6 | 11,44 | snijeg |
| Kastav | 1.2.2012 | -15,36 | -109,8 | 13,08 | snijeg |
| SNE | 31.1.2012 | -12,91 | -95,4 | 7,88 | snijeg |
| SNE | 3.3.2012 | -19,14 | -141 | 12,12 | snijeg |
| Platak | 24.2.2012 | -20,69 | -147,8 | 17,72 | snijeg |
| SNE | 30.3.2012 | -14,35 | -103,9 | 10,9 | otopljeni snijeg (voda) |

4.3. Analiza izotopnog sastava podzemnih voda

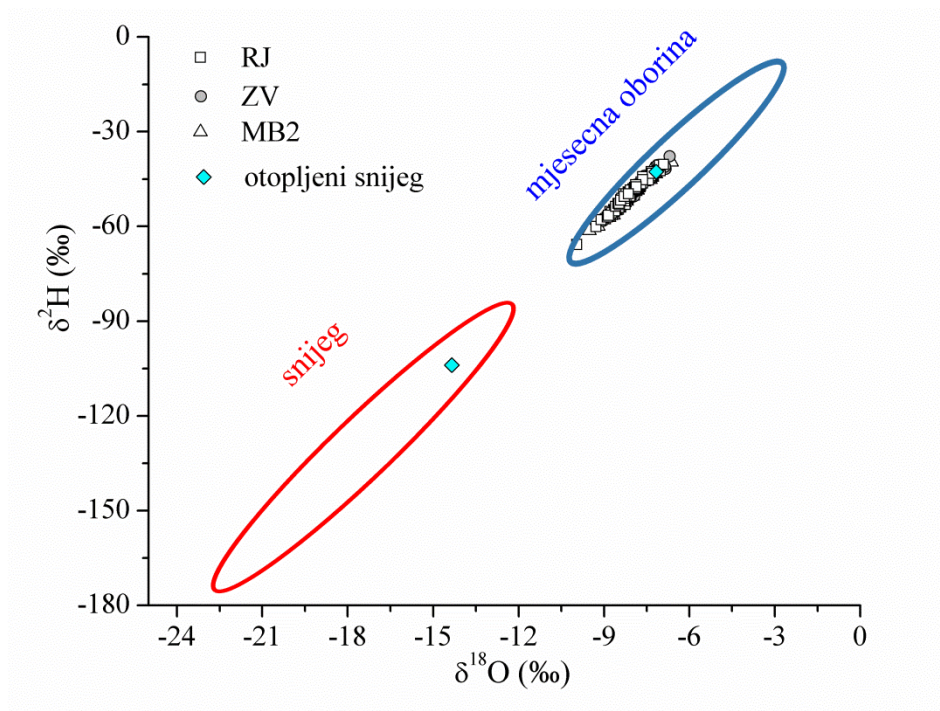
4.3.1. Izotopni sastav podzemnih voda: travanj 2010. - travanj 2012.

Podzemne vode su u tjednim intervalima (u razdoblju od travnja 2010. do travnja 2012.) uzorkovane na pet izvora: Izvoru Rječine (RJ), Zviru (ZV), Perilu (PER), Dobri (DB) i Dobrici (DBC) te na bunaru 2 u Martinšćici (MB2).

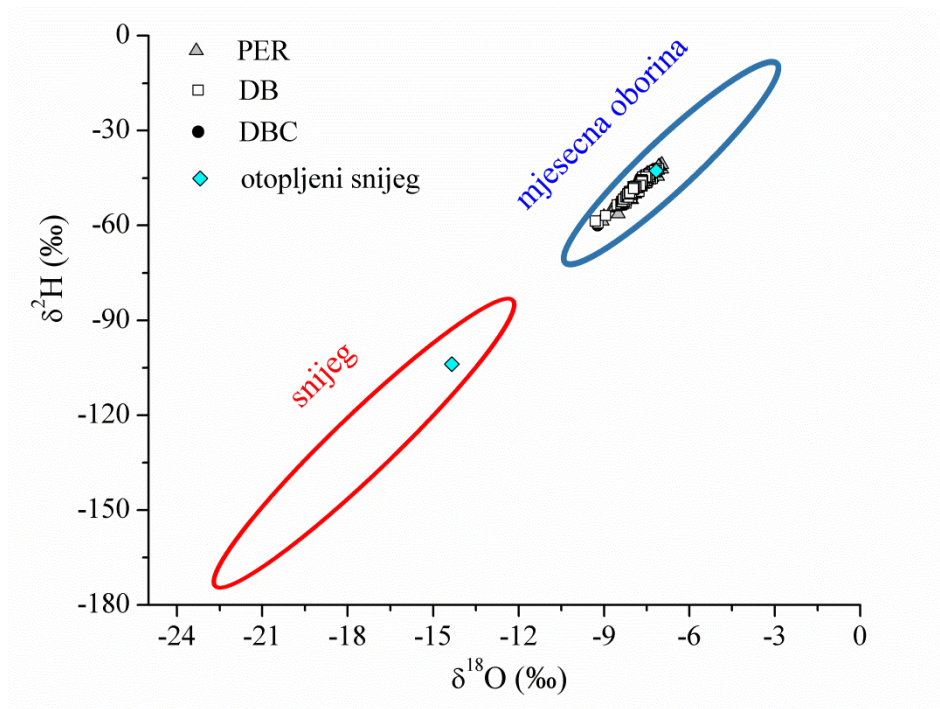
Korelacijski dijagrami $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti uzoraka podzemnih voda prikupljenih na riječkim izvorima (Izvor Rječine, Zvir i bunar 2 u Martinšćici), odnosno na bakarskim izvorima (Perilo, Dobra i Dobrica) prikazani su na Slikama 4.3.1. i 4.3.2. Izotopne vrijednosti podzemnih voda smještene su u donjem dijelu klastera izotopnih vrijednosti mjesečne oborine (klasteri mjesečne oborine označeni su krivuljama plave boje). Sve izotopne vrijednosti snijega (klasteri δ vrijednosti snijega označeni su krivuljama crvene boje) su negativnije od δ vrijednosti podzemnih voda. Jedna δ vrijednost otopljenog snijega nalazi se u gornjem dijelu klastera kojem pripadaju uzorci snijega dok se druga nalazi se unutar klastera δ vrijednosti podzemnih voda (Slika 4.3.1 i Slika 4.3.2). Sve δ vrijednosti uzoraka prikupljenih na izvorima smještene vrlo blizu LMWL što potvrđuje oborinsko podrijetlo podzemnih voda. Položaj δ vrijednosti podzemnih voda između GMWL i EMMWL pokazuje da oborina koja prihranjuje podzemne vode potječe od mediteranskih i atlantskih zračnih masa (Slika 4.3.3, Slika 4.3.4). Na Slici 4.3.3. je uz LMWL za čitavo područje, istaknuta i LMWL RJ koja je dobivena koreliranjem $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti oborine prikupljene na nadmorskim visinama većim od one na kojoj se nalazi Izvor Rječine, a to su svi uzorci snijega te mjesečna oborina s lokacija GUM, SKAL, IB i SNE. Jednadžba za LMWL RJ glasi:

$$\delta^2\text{H}=(8,2\pm0,1)\cdot \delta^{18}\text{O}+(15,6\pm1,0) \text{ ‰} \quad R^2=0,99 \quad (4.3.1)$$

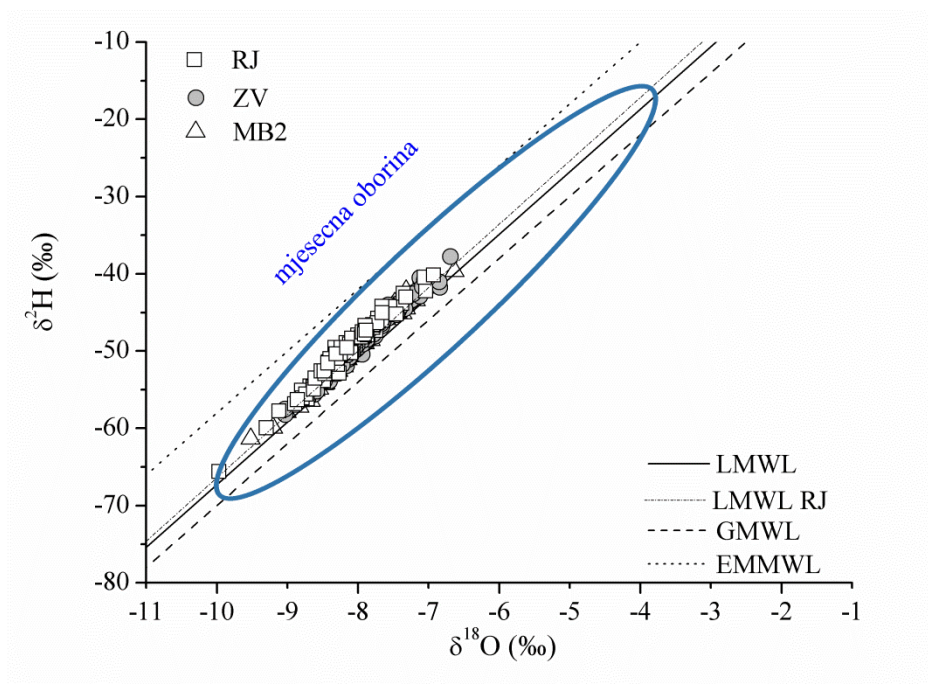
Na Slici 4.3.3 se vidi da je LMWL RJ vrlo bliska LMWL za čitavo područje, a to potvrđuju i parametri jednadžbi 4.2.1 i 4.3.1.



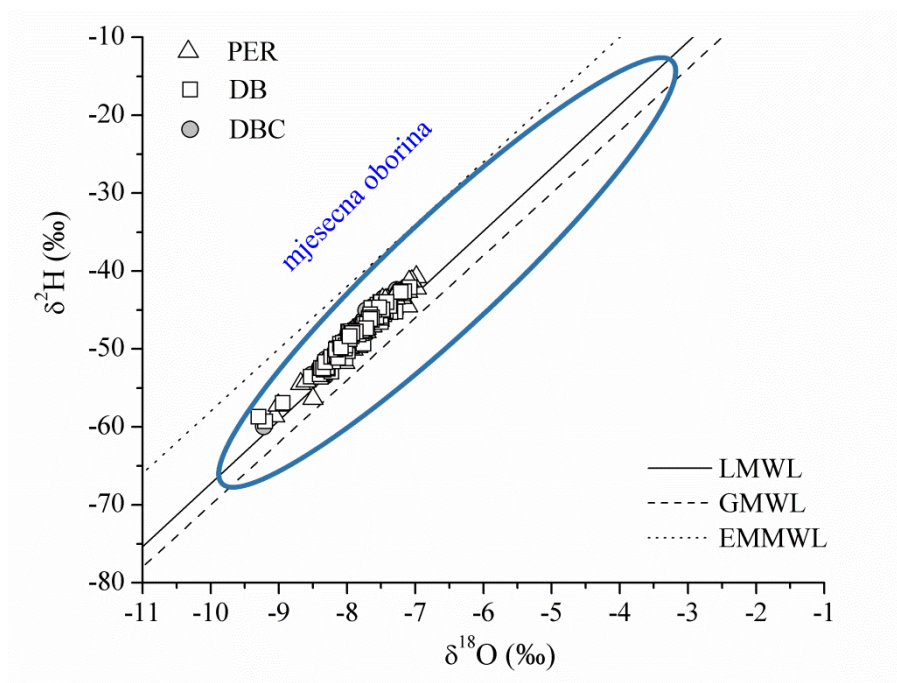
Slika 4.3.1. $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ korelacijski dijagram uzoraka podzemne vode riječkih izvora i otopljenog snijega prikazan u odnosu na klaster izotopnih vrijednosti snijega (crvena linija) i mjesečne oborine (plava linija).



Slika 4.3.2. $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ korelacijski dijagram uzoraka podzemne vode bakarskih izvora i otopljenog snijega prikazan u odnosu na klaster izotopnih vrijednosti snijega (crvena linija) i mjesečne oborine (plava linija).



Slika 4.3.3. $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ korelacijski dijagram uzoraka podzemne vode riječkih izvora. Na slici su istaknute lokalna linija meteorske vode za čitavo područje istraživanja (LMWL), lokalna linija meteorske vode koja uključuje samo oborinu prikupljenu na većoj nadmorskoj visini od one na kojoj se nalazi Izvor Rječine (LMWL RJ), globalna linija meteorske vode (GMWL) i linija meteorske vode za istočni Mediteran (EMMWL). Plavom linijom označen je klaster δ vrijednosti mjesečne oborine.



Slika 4.3.4. $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ korelacijski dijagram uzoraka podzemne vode bakarskih izvora. Na slici su istaknute lokalna linija meteorske vode za čitavo područje istraživanja (LMWL), globalna linija meteorske vode (GMWL) i linija meteorske vode za istočni Mediteran (EMMWL). Plavom linijom označen je klaster δ vrijednosti mjesečne oborine.

Raspon δ vrijednosti uzoraka riječkih izvora je veći od raspona δ vrijednosti uzoraka bakarskih izvora (Slike 4.3.3 i 4.3.4). Najvjerojatniji razlog tome je to što skupina riječkih izvora uključuje i Izvor Rječine koji se nalazi na većoj nadmorskoj visini od ostalih izvora. Naime, visinski učinci (4.2.2) i (4.2.3) na izotopni sastav oborine ukazuju na to da će δ vrijednosti podzemnih voda koje se prihranjuju tom oborinom biti to negativnije što se izvor nalazi na većoj nadmorskoj visini.

Jednadžba lokalne linije podzemne vode (LGWL) za riječke izvore (RJ, ZV i MB2) glasi:

$$\delta^2\text{H}=(8,45\pm0,08)\cdot \delta^{18}\text{O}+(18,4\pm0,7) \text{ ‰}, \quad R^2=0,97 \quad (4.3.2)$$

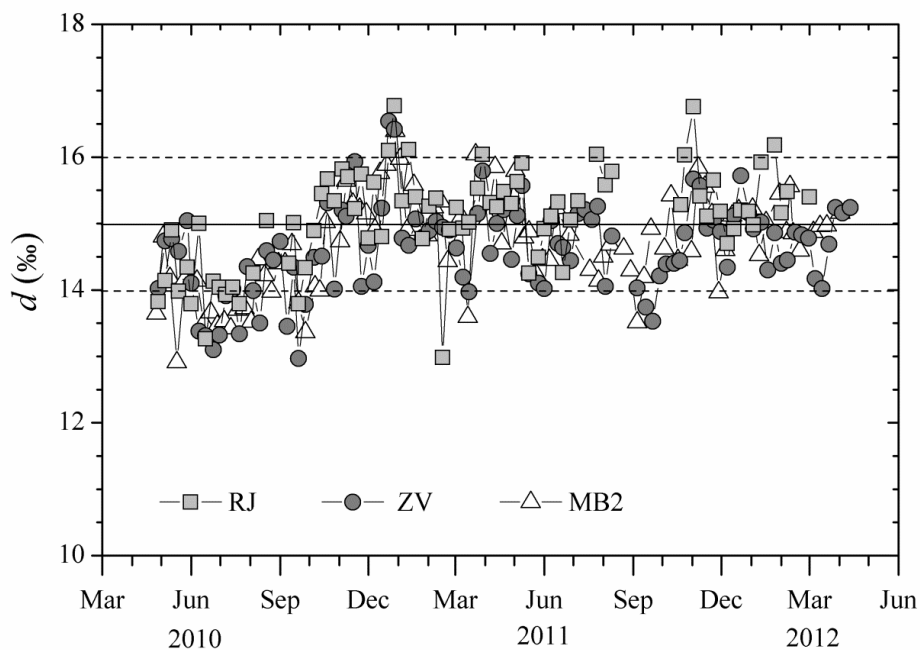
a LGWL za bakarske izvore (PER, DB i DBC):

$$\delta^2\text{H}=(8,3\pm0,1)\cdot \delta^{18}\text{O}+(17,3\pm0,8) \text{ ‰}. \quad R^2=0,95 \quad (4.3.3)$$

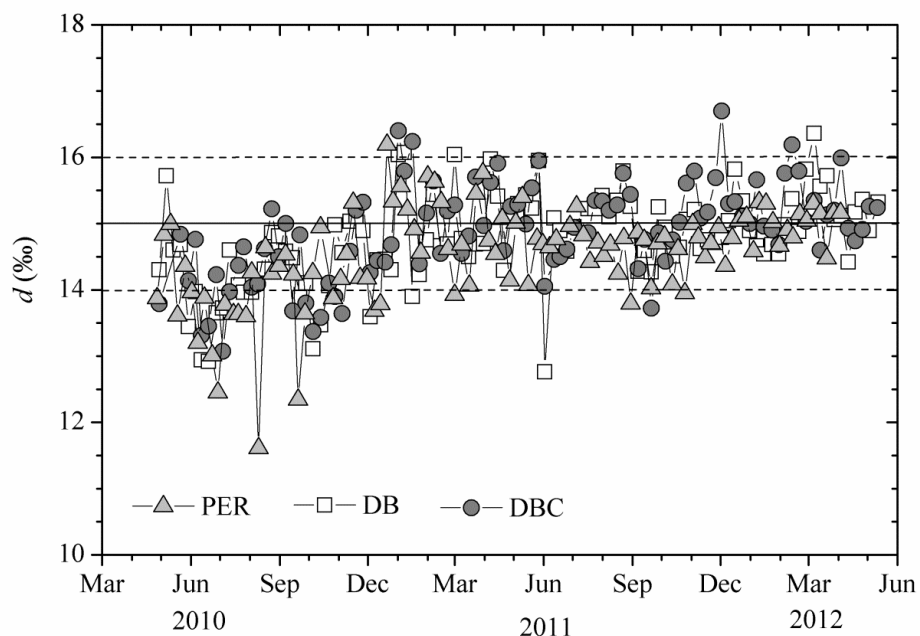
Obje LGWL imaju nešto veći koeficijent smjera pravca u odnosu na LMWL (4.2.1), ali i značajno veći odsječak na ordinatnoj osi. To ukazuje na dominantno prihranjivanje podzemnih voda oborinom mediteranskog podrijetla za koju je, analizom suviška deuterija u mjesečnoj oborini (str. 61), utvrđeno da je na području istraživanja prisutna u zimskim mjesecima.

Dominantno prihranjivanje promatranih slivova zimskom oborinom potvrđuju i vrijednosti suviška deuterija podzemnih voda. Aritmetička sredina vrijednosti suviška deuterija u slučaju Izvora Rječine, Zvira i bunara 2 u Martinšćici, kao i u slučaju bakarskih izvora, iznosi 15 ‰, što odgovara vrijednosti suviška deuterija za oborinu mediteranskog podrijetla. Standardna devijacija aritmetičke sredine je u oba slučaja 1 ‰ što znači da je usporediva s analitičkom pogreškom za suvišak deuterija (1,03 ‰, izračunato prema relaciji 1.2.6). Većina vrijednosti suviška deuterija u podzemnim vodama nalazi se unutar granice od jedne standardne devijacije (Slike 4.3.5. i 4.3.6). Vrijednosti suviška deuterija podzemnih voda koje od aritmetičke sredine odstupaju za više od jedne standardne devijacije javile su se samo u prvih nekoliko mjeseci uzorkovanja (Slike 4.3.5. i 4.3.6). Kako se to vrijeme poklapa s mjesecima bez značajnije količine oborine, za pretpostaviti je da se radi o vrijednostima suviška deuterija vode baznoga toka tj. o vodi iz porozne matrice vodonosnika koja se je punila topljenjem snijega i kišama palim u proljetnim mjesecima. Tu pretpostavku potvrđuju vrijednosti suviška deuterija oborine prikupljene u travnju 2010. na kišomjernoj stanici KUK: $d=7,8 \text{ ‰}$ (Slika 4.2.4) te vrijednosti suviška deuterija uzoraka snijega prikupljenim u ožujku 2010. na Kastvu: $d=6,5 \text{ ‰}$ i $d=6,8 \text{ ‰}$ (Tablica 4.2.3).

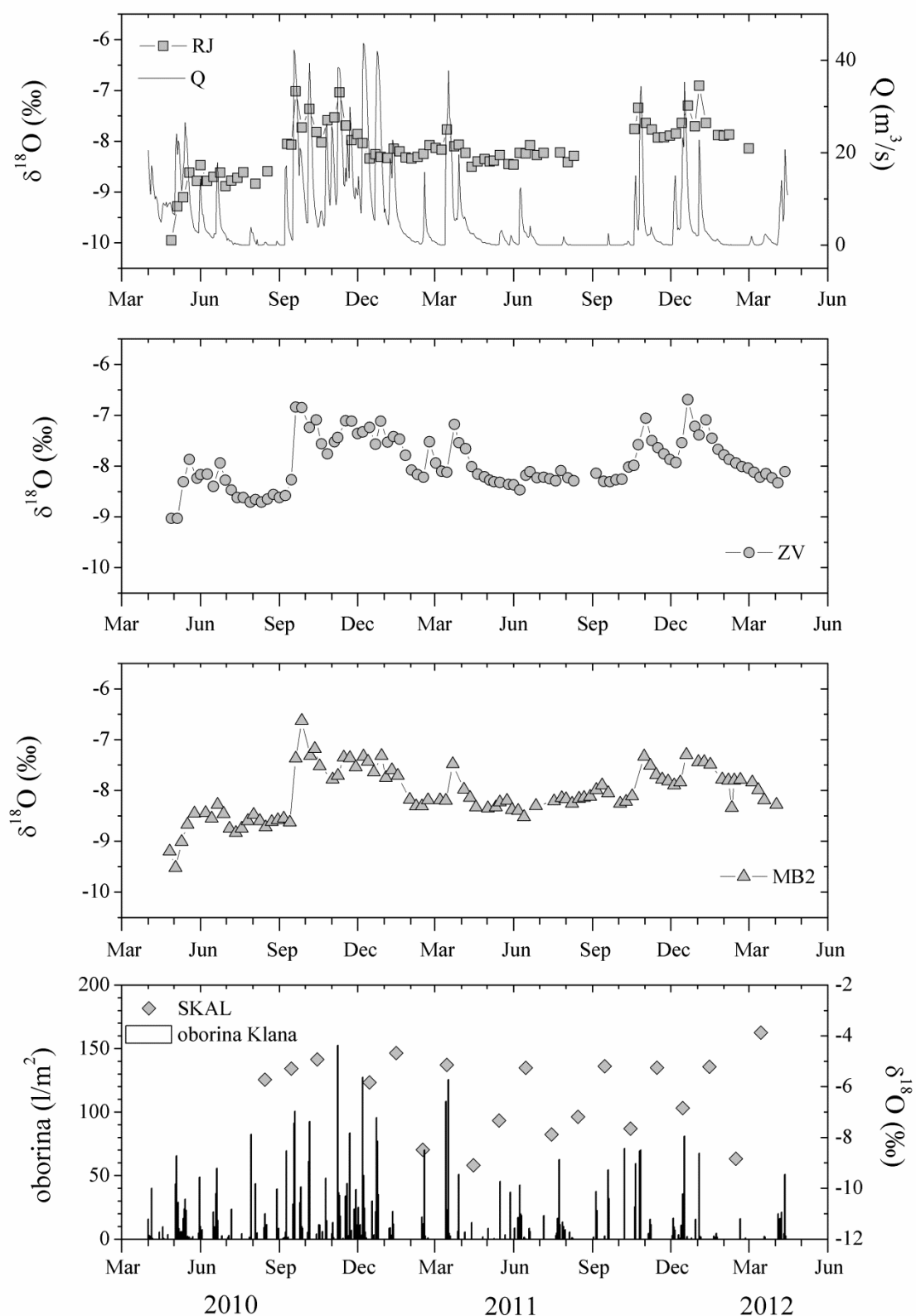
Vrlo visoki koeficijenti korelacije ($r=0,98$ za Izvor Rječine, Zvir i bunar 2 u Martinšćici, odnosno $r=0,97$ za bakarske izvore) i njihova statistička značajnost ($p<0,001$) potvrđuju izvrsnu povezanost između $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ u podzemnoj vodi i stoga će se daljnja analiza izotopnog sastava ograničiti samo na analizu $\delta^{18}\text{O}$.



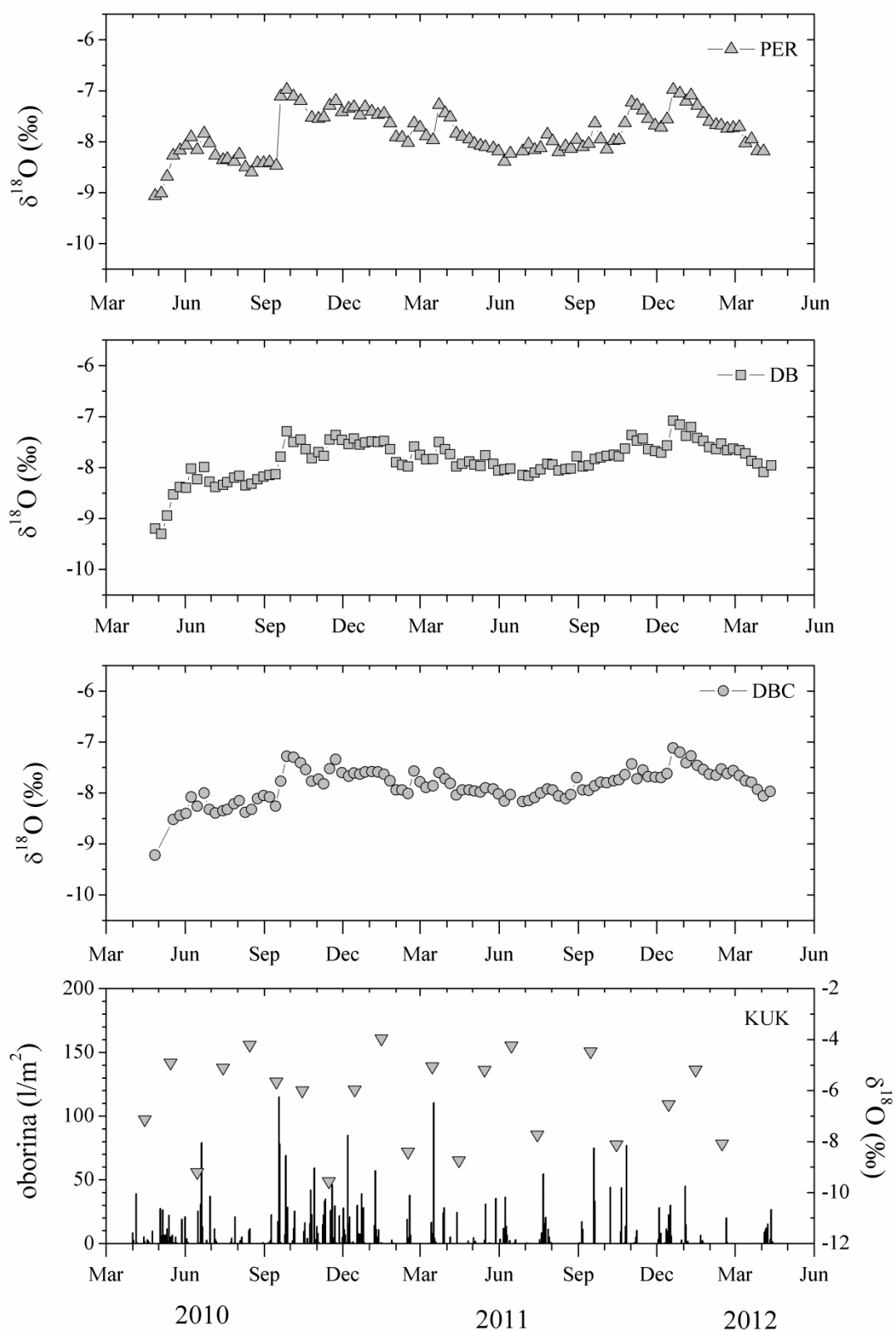
Slika 4.3.5. Suvišak deuterija uzoraka vode riječkih izvora.



Slika 4.3.6. Suvišak deuterija uzoraka vode bakarskih izvora.



Slika 4.3.7. $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti uzoraka vode Izvora Rječine, Zvira i bunara 2 u Martinšćici. Na slici su prikazani i dnevni protoci na Izvoru Rječine (Q), dnevna količina oborine na postaji Klana (DHMZ) te $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti mjesečne oborine s lokacije SKAL (SILab Rijeka).



Slika 4.3.8. $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti uzoraka vode Perila, Dobre i Dobrice. Na slici je prikazana i dnevna količina oborine na meteorološkoj stanici Kukuljanovo (DHMZ) te $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti mjesečne oborine s lokacije KUK (SILab Rijeka).

Vremenski nizovi $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti obje skupine izvora pokazuju slično ponašanje: uzorci prikupljeni za vrijeme sušnih razdoblja imaju vrijednosti koje malo variraju i koje su niže od vrijednosti izotopnog sastava uzoraka prikupljenih u vrijeme jakih kiša (Slike 4.3.7 i 4.3.8). Vrijednosti izotopnog sastava uzoraka prikupljenih u kišnim razdobljima pokazuju pomake prema pozitivnijim vrijednostima na svim izvorima, pri čemu su ti pomaci najmanje izraženi kod Dobre i Dobrice.

Najnegativnije vrijednosti (RJ=-9,95 ‰, ZV=-9,03 ‰, MB2=-9,52 ‰, PER=-9,06 ‰, DB=-9,3 ‰, DBC=-9,22 ‰) izmjerene su u uzorcima prikupljenim na samom početku istraživanja (Slike 4.3.7 i 4.3.8) i vjerojatno su posljedica proljetnog topljenja snijega. Tako negativne vrijednosti nisu zabilježene kasnije u tijeku istraživanja. Razlog tome mogu biti značajne količine snijega u zimi 2009.-2010., dok zime 2010.-2011. i 2011.-2012. nisu toliko obilovale snježnom oborinom. Nedostatak značajnih količina snijega u zimi 2010.-2011. je također najvjerojatniji razlog pozitivnijih $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti uzoraka prikupljenih u ljeto 2011. u usporedbi s vrijednostima uzoraka prikupljenih u ljeto 2010. godine (Slike 4.3.7 i 4.3.8).

Najpozitivnije vrijednosti (RJ=-6,91 ‰, ZV=-6,69 ‰, MB2=-6,63 ‰, PER=-6,98 ‰, DB=-7,08 ‰, DBC=-7,12 ‰) izmjerene su za uzorke prikupljene nakon značajnih kišnih događaja, a koji su se javili nakon dužeg sušnog razdoblja. Takvi slučajevi javili su se u rujnu 2010., prosincu 2011. i siječnju 2012. godine (Slike 4.3.7 i 4.3.8). Najvjerojatniji razlog pojave tih pozitivnih skokova jest aktivacija brzog toka podzemne vode kroz široke kanale, na što ukazuju i nagli skokovi protoka na Izvoru Rječine u tim periodima (Slika 4.1.8, Slika 4.3.7).

4.3.2. Analiza reakcije vodonosnika na kišni događaj

U području umjerenih klima, jednom kada oborina uđe u podzemlje njezin izotopni sastav ostaje očuvan, a promjene izotopnog sastava podzemne vode su posljedica miješanja vodnih masa različitog izotopnog sastava (McGuire i McDonnell, 2007). Do saznanja o mehanizmima miješanja vode dolazi se proučavanjem reakcija vodonosnika na oborinske ulaze. Miješanje oborinske vode i vode baznoga toka analizirano je dvokomponentnim modelom (1.2.7). Iako ovaj način modeliranja može dovesti do precjenjivanja udjela baznoga toka u ukupnom toku vode (Kiraly, 2002), modeliranje je ipak provedeno kako bi se dobila procjena okršenosti zaleđa pojedinih izvora.

Povoljni uvjeti za opisanu analizu javili su se u ožujku 2011.: dana 17.3.2011. na lokaciji PEH palo je 92 l/m² kiše, za koju je izmjeren $\delta^{18}\text{O} = -5,22\text{‰}$. Regresijskom analizom utvrđene su vrlo slične $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti mjesečne oborine prikupljene na stanicama KUK i PEH (koeficijent smjera pravca: $0,9 \pm 0,1$, odsječak na ordinatnoj osi $(-0,19 \pm 0,72)\text{‰}$, $R^2 = 0,85$, $p < 0,001$), pa je uzorak kišnice sa PEH uzet kao predstavnik kišnog događaja za oba sliva. Uzorak vode baznog toka na bunaru 2 u Martinšćici prikupljen je 14.ožujka, na Zviru 15. ožujka, dok je bazni tok na bakarskim izvorima uzorkovan 16. ožujka 2011. Utvrđeno je da je tjedan dana nakon kišnog događaja udio novoinfiltrirane vode na Zviru veći od onog za bunar 2 u Martinšćici (Tablica 4.3.1). Ako se pretpostavi da je jednaka količina kiše pala na svakom dijelu područja prihranjivanja sliva kojem pripadaju Zvir i Martinšćica, veći udio novoinfiltrirane vode na Zviru se može objasniti većom količinom kiše koja se infiltrirala u podzemlje u njegovu zaleđu, odnosno većim stupnjem okršnosti zaleđa Zvira u odnosu na zaleđe Martinšćice. U slučaju bakarskih izvora, iz Tablice 4.3.1. se može očitati da je udio nove vode u ukupnom toku tjedan dana nakon kišnog događaja veći za Perilo nego za Dobru i Dobricu. Uz pretpostavku jednake količine kiše na svakom dijelu područja prihranjivanja ovih izvora, veći udio novoinfiltrirane vode može ukazivati na veću količinu kiše koja se infiltrirala u podzemlje u zaleđu i okolini Perila u odnosu na količine koje su ušle u podzemlje u okolini ostalih izvora. Veća infiltracija oborine u slučaju Perila se može objasniti većim stupnjem okršnosti njegova zaleđa u odnosu na zaleđa Dobre i Dobrice, što je u skladu s rezultatima trasiranja bušotine na jugozapadnom rubu Grobničkog polja (HGI, 2009).

Tablica 4.3.1. Udio nove vode u ukupnom toku za Zvir (ZV), bunar 2 u Martinšćici (MB2), Perilo (PER), Dobru (DB) i Dobricu (DBC) u ovisnosti o vremenu nakon kišnog događaja u ožujku 2011. godine.

| vrijeme nakon događaja (tjedan) | udio nove vode u ukupnom toku | | | | |
|---------------------------------|-------------------------------|------|------|------|------|
| | ZV | MB2 | PER | DB | DBC |
| 1 | 0,32 | 0,24 | 0,25 | 0,13 | 0,1 |
| 2 | 0,2 | 0,07 | 0,19 | 0,07 | 0,05 |
| 3 | 0,16 | 0,2 | 0,16 | 0,03 | 0,02 |
| 4 | 0,4 | | 0,05 | | |

Mogućnost za izračun kvantitativnog miješanja novoinfiltrirane vode i vode baznog toka za Izvor Rječine javila se u listopadu 2011. Izvor Rječine je presušio u kolovozu 2011.

$\delta^{18}\text{O}$ vrijednost vode uzorkovane prije presušivanja izvora iznosila je -8,3‰ te je ta vrijednost uzeta za vrijednost vode na izvoru koja prethodi kišnom događaju. Prva značajnija kiša koja je uzrokovala ponovno istjecanje vode na izvoru, pala je sa 19. na 20. listopada 2011. Uzorak za izotopnu analizu kišnice prikupljen je na Gumancu (GUM, 80 l/m², $\delta^{18}\text{O}$ = -6,1 ‰). Uzorci za izotopnu analizu prikupljeni su i na Izvoru Rječine 20., 21. i 24. listopada 2011, a $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti su za pojedini datum iznosile -7,8 ‰, -7,7 ‰ i -7,4 ‰. Pomoću tih vrijednosti izračunat je udio nove vode na izvoru koji je u početku iznosio 23 %, zatim 27 % te na kraju 46 %, što ukazuje na to da na izvoru u početku istječe stara voda, a s vremenom se udio novoinfiltrirane vode povećava. Daljnja analiza nije bila moguća zbog toga što je u razdoblju 27.-30. listopada na lokaciji Gumance palo 148 l/m² kiše izotopne vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ = -7,2 ‰.

4.3.3. Određivanje gustoća vjerojatnosti modeliranjem Gaussove mješavine

Gustoće vjerojatnosti izotopnog sastava izvorskih voda analizirane su kako bi se dobile informacije o dominantnim komponentama vode i stupnju okršnosti sustava. Pretpostavka je da gustoća vjerojatnosti predstavlja skup više $\delta^{18}\text{O}$ populacija koje odgovaraju različitim vodnim masama. Za određivanje gustoća vjerojatnosti $\delta^{18}\text{O}$ nizova podzemne vode korištena je metoda Gaussove mješavine koja cjelokupnu gustoću vjerojatnosti raščlanjuje na sumu normalnih podgustoća (komponenti), a udio svake komponente u ukupnoj gustoći određen je težinskim faktorom (relacija 3.3.2). Pretpostavka je da gustoće vjerojatnosti koje su sačinjene od više podgustoća upućuju na prisutnost vodnih masa iz različitih dijelova vodonosnika, na primjer iz porozne matrice (bazni tok) i kanala (brzo infiltrirana voda).

Razlike u iznosima srednjih vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ dobivenih gustoća vjerojatnosti podzemnih voda, interpretirane su razlikama nadmorskih visina područja njihova prihranjivanja. Takva interpretacija moguća je zbog toga što je utvrđeno postojanje statistički značajnog visinskog učinka za $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti oborine (relacija 4.2.2, Slika 4.2.5). Standardna devijacija dobivenih Gaussovih komponenti koja je usporediva s pogreškom mjerenja (1 ‰ za $\delta^2\text{H}$ i 0,1 ‰ za $\delta^{18}\text{O}$) uzeta je kao karakteristika jedne vodne mase (kao što je na primjer bazni tok ili voda iz jednog kišnog događaja), dok je veća standardna devijacija osobina komponenti koje predstavljaju vodne mase s višestrukim doprinosima (npr. mješavina vode iz više oborinskih događaja ili mješavina vode jednog kišnog događaja s baznim tokom).

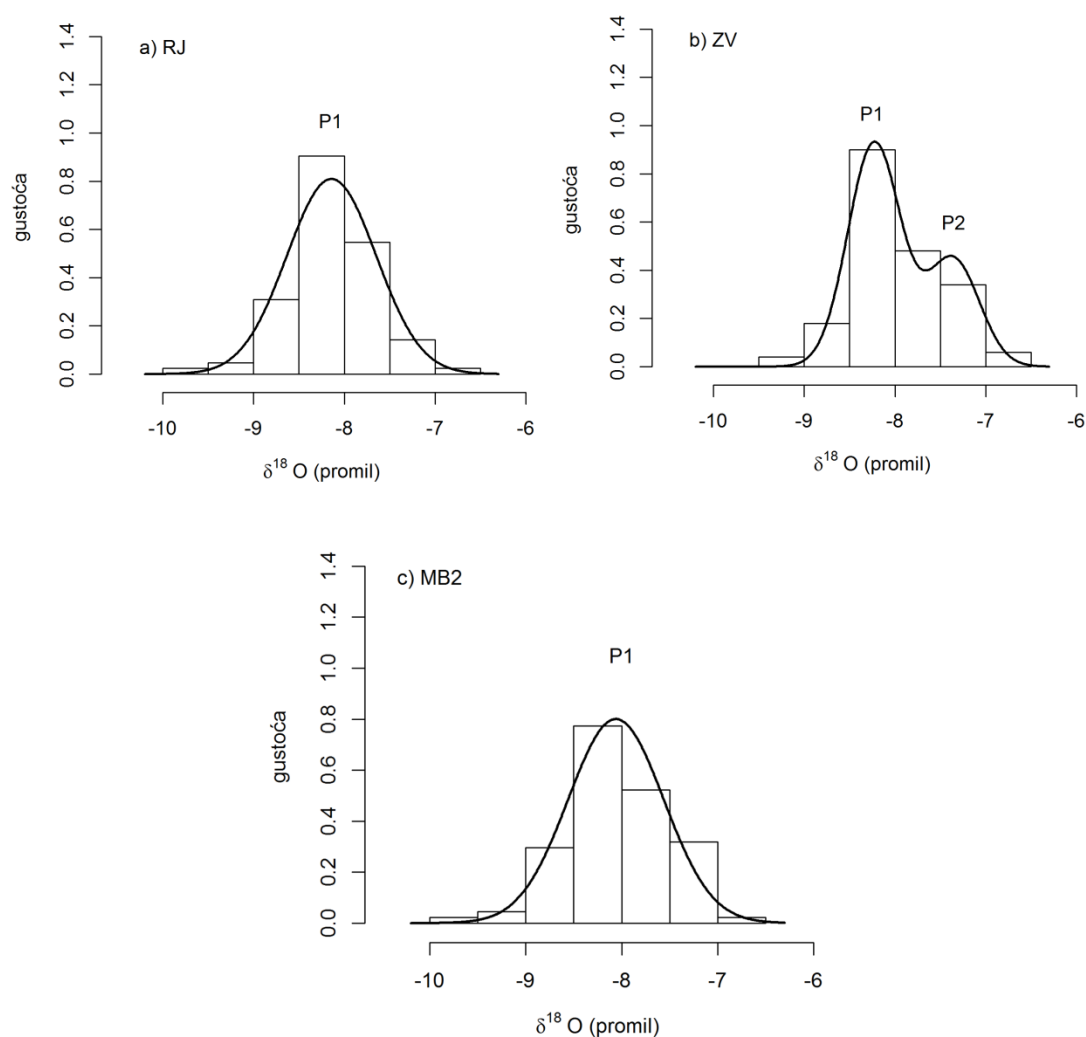
4.3.3.1. Čitavo razdoblje istraživanja (travanj 2010.-travanj 2012.)

Slika 4.3.9. prikazuje gustoću vjerojatnosti $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti za Izvor Rječine (RJ), Zvir (ZV) i bunar 2 u Martinšćici (MB2) u čitavom razdoblju uzorkovanja. Gustoće koje najbolje opisuju raspodjelu podataka odabrane su prema BIC kriterijima za različiti broj klastera i tipove varijance (Prilog II: Slika 7.2.1). Provjera modela provedena je Kolmogorov-Smirnovljevim testom ($p(\text{RJ})=0,27$, $p(\text{ZV})=0,81$, $p(\text{MB})=0,21$). Parametri izračunatih gustoća i podgustoća dani su u Tablici 4.3.2.

Gustoće vjerojatnosti za Izvor Rječine i bunar 2 u Martinšćici imaju po jedan vršak što znači da se $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti uzoraka prikupljenih na ovim izvorištima raspodjeljuju se po normalnoj distribuciji (Slika 4.3.9.a,c). Odgovarajuće standardne devijacije veće su od pogreške mjerenja za $\delta^{18}\text{O}$ što ukazuje na to da je u sustavima prisutno više različitih vodnih masa (Tablica 4.3.2). Preklapanja vrškova, odnosno aritmetičkih sredina $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti (Slika 4.3.11.a), pokazuju da Izvor Rječine i bunar 2 u Martinšćici imaju zajedničko područje prihranjivanja ili da im se dominantno područje prihranjivanja nalazi na približno jednakoj nadmorskoj visini. Gustoća vjerojatnosti za Zvir dana je vaganim zbrojem dvije normalne distribucije sa srednjim vrijednostima $-8,23\text{ ‰}$ i $-7,36\text{ ‰}$ (Slika 4.3.9.b, Tablica 4.3.2). Kako su standardne devijacije i u ovom slučaju veće od pogreške mjerenja, zaključujemo da postoje višestruki doprinosi različitih vodnih masa za obje komponente. Postojanje dva jasno razdvojena vrška u slučaju Zvira može biti posljedica:

- postojanja dva dominantna područja prihranjivanja koja se nalaze na različitim nadmorskim visinama;
- postojanja dva dominantna načina protoka vode kroz sustav. Naime, kada se promotre odnosi vrškova P1 i P2 izvora Zvir, vidi se da je vršak P2 pomaknut prema pozitivnijim vrijednostima u usporedbi s vrškom P1 (Slika 4.3.11.a). Kako se vrijednosti koje obuhvaća podgustoća označena vrškom P1 poklapaju s vrijednostima uzoraka prikupljenih u sušnim razdobljima, a vrijednosti koje pripadaju podgustoći P2 se podudaraju s vrijednostima uzoraka iz kišnih razdoblja (Slika 4.3.7), može se zaključiti da vršak P1 predstavlja vrijednosti baznoga toka, a vršak P2 uključuje i novoinfiltriranu vodu tj. predstavlja mješavinu baznog i brzog toka.

U slučaju Zvira, vršak P1 se u potpunosti preklapa s vršcima Izvora Rječine i bunara 2 u Martinšćici, dok se vršak P2 s njima podudara samo manjim dijelom (Slika 4.3.11.a), što može biti posljedica djelomičnog podudaranja područja prihranjivanja Zvira s područjem prihranjivanja Izvora Rječine i bunara u Martinšćici.

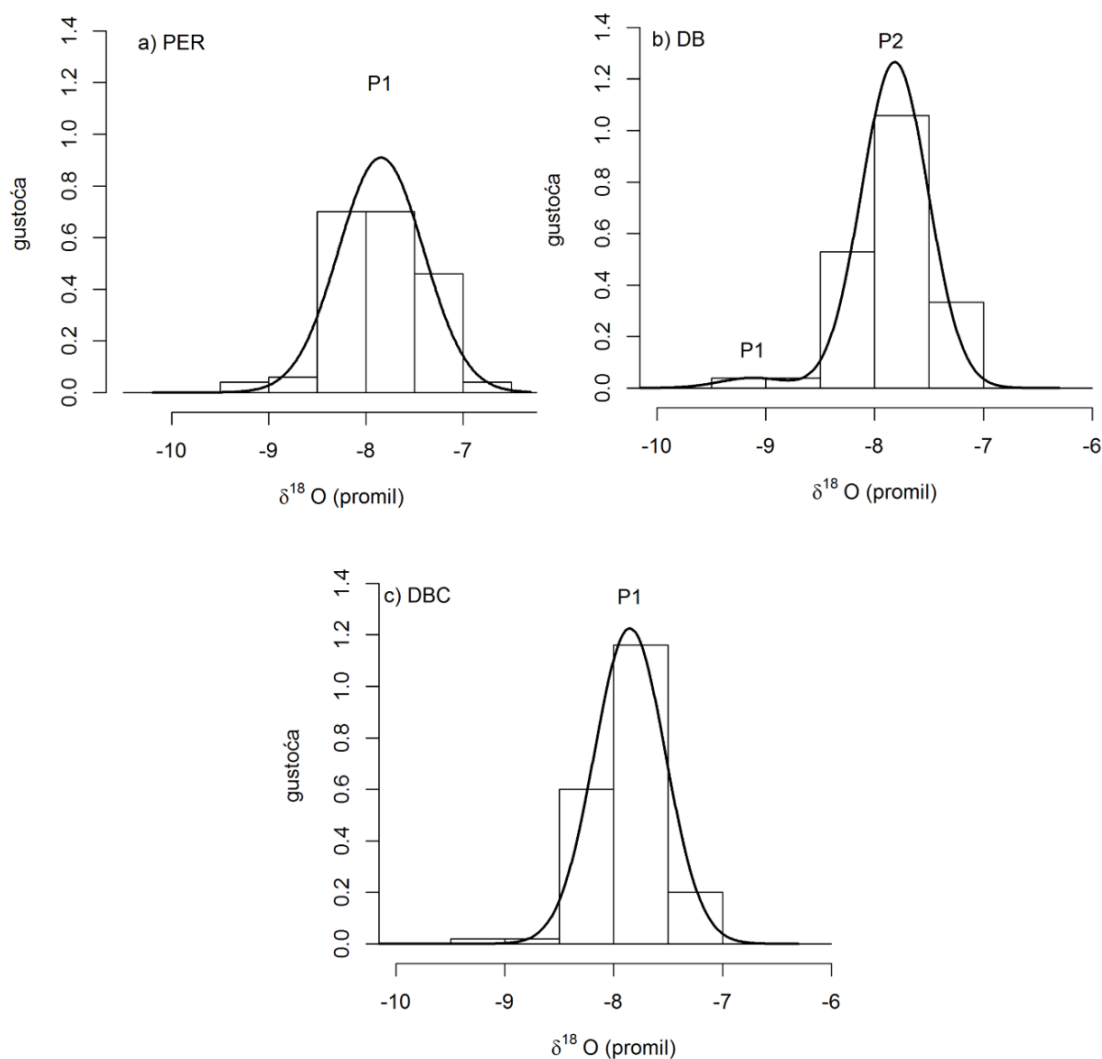


Slika 4.3.9. Histogrami i gustoće vjerojatnosti $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode uzorkovane od travnja 2010. – travnja 2012. na a) Izvoru Rječine, b) Zviru, i c) bunaru 2 u Martinšćici.

Tablica 4.3.2. Aritmetička sredina, standardna devijacija i težinski faktor klastera $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode na Izvoru Rječine (RJ), Zviru (ZV) i bunaru 2 u Martinšćici (MB2).

| Izvor | Vršak | travanj 2010. – travanj 2012. | | |
|-------|-------|-------------------------------|-------------|-----------------|
| | | ar. sredina (‰) | st.dev. (‰) | težinski faktor |
| RJ | P1 | -8,14 | 0,49 | - |
| | P2 | - | - | - |
| ZV | P1 | -8,23 | 0,29 | 0,67 |
| | P2 | -7,36 | 0,29 | 0,33 |
| MB2 | P1 | -8,06 | 0,5 | - |
| | P2 | - | - | - |

Na Slici 4.3.10. prikazane su gustoće vjerojatnosti $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode Perila, Dobre i Dobrice uzorkovane kroz čitavo razdoblje istraživanja. Dobiveni parametri dani su u Tablici 4.3.3. Optimalne gustoće su odabrane prema BIC kriterijima za različiti broj klastera i tipove varijance (Prilog II: Slika 7.2.3). Valjanost modela testirana je Kolmogorov-Smirnovljevom testom ($p(\text{PER})=0,9$, $p(\text{DB})=0,48$, $p(\text{DBC})=0,7$).



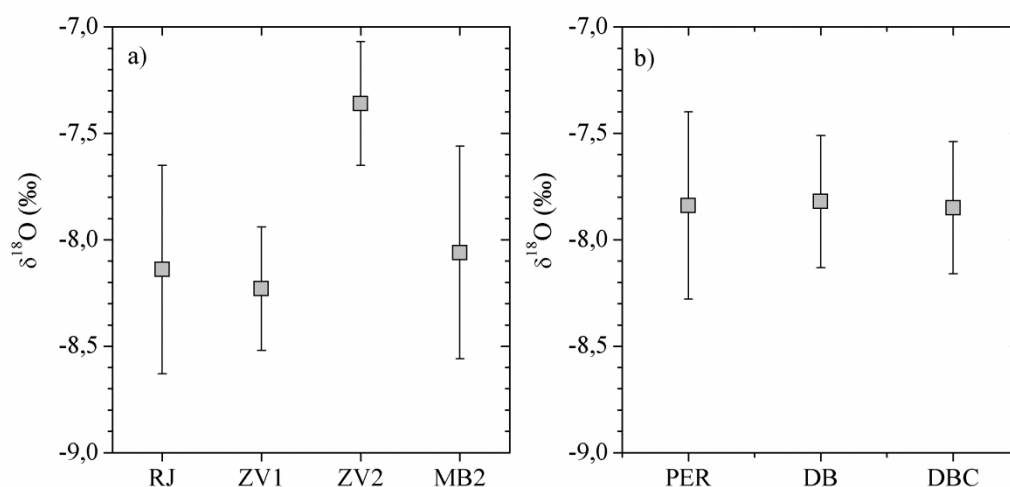
Slika 4.3.10. Histogrami i gustoće vjerojatnosti $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode prikupljene od travnja 2010. – travnja 2012. na izvorima a) Perilo, b) Dobra i c) Dobrica.

$\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Perila i Dobrice raspodjeljuju se po normalnoj raspodjeli (Slika 4.3.10.a, c). U slučaju $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Dobre prepoznata su dva klastera, međutim, vršak P1 se može zanemariti jer uključuje samo tri najnegativnija uzorka s početka razdoblja uzorkovanja (Slika 4.3.10.b). δ vrijednosti kisika za sva tri izvora grupiraju se oko -7,8 ‰, a

standardne devijacije ukazuju na prisutnost više vodnih masa (Tablica 4.3.3). Preklapanje raspodjela gustoća za sva tri izvora (Slika 4.3.11.b) ukazuje na jednake nadmorske visine pretežitog područja prihranjivanja izvora.

Tablica 4.3.3. Aritmetička sredina, standardna devijacija i težinski faktor klastera $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode Perila (PER), Dobre (DB) i Dobrice (DBC).

| Izvor | Vršak | travanj 2010. – travanj 2012. | | |
|-------|-------|-------------------------------|-------------|-----------------|
| | | ar. sredina (‰) | st.dev. (‰) | težinski faktor |
| PER | P1 | -7,84 | 0,44 | - |
| | P2 | - | - | - |
| DB | P1 | -9,12 | 0,31 | 0,03 |
| | P2 | -7,82 | 0,31 | 0,97 |
| DBC | P1 | -7,85 | 0,32 | - |
| | P2 | - | - | - |



Slika 4.3.11. Aritmetičke sredine (označene kvadratima) i pripadajuće standardne devijacije (označene ručicama) $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti podzemne vode u čitavom razdoblju uzorkovanja za a) RJ, ZV i MB2 i b) PER, DB i DBC. Brojevi 1 i 2 uz oznake izvora označavaju vrškove P1 i P2.

4.3.3.2. Hidrološka godina 2011.

Kako bi se dobio bolji uvid u funkcioniranje vodonosnika u vrijeme aktivnog prihranjivanja i pražnjenja vodonosnika, posebno su razmatrane gustoće vjerojatnosti $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti podzemnih voda u hidrološkoj godini 2011.

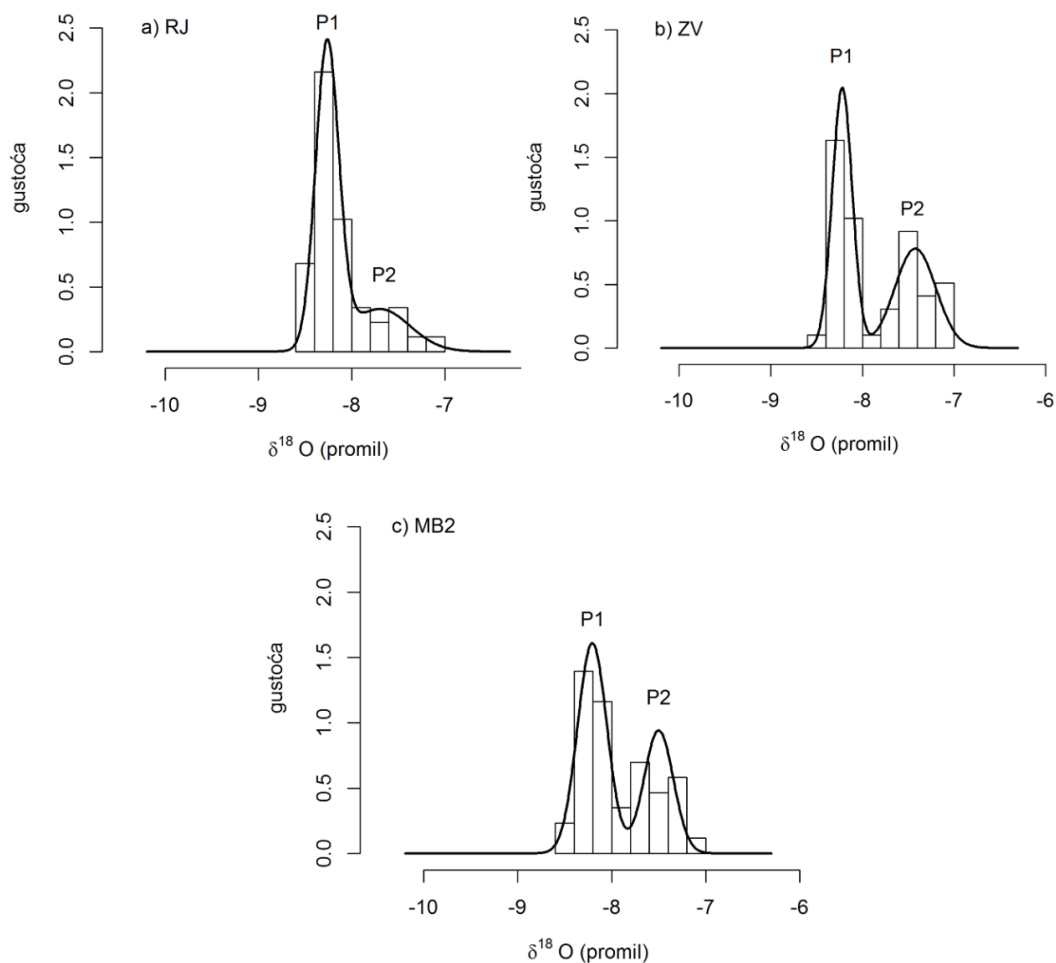
Model u kojem je gustoća predstavljena kao suma dvije normalne podgustoće pokazao se najboljim za $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode svih izvora, osim za Dobricu čija je gustoća i dalje predstavljena jednim vrškom (Kolmogorv-Smirnovljev test ocjene valjanosti modela: $p(\text{RJ})=0,8$, $p(\text{ZV})=0,81$, $p(\text{MB2})=0,93$, $p(\text{PER})=0,96$, $p(\text{DB})=0,87$ i $p(\text{DBC})=0,556$, Slike 4.3.12 i 4.3.14, Prilog II: Slike 7.2.2. i 7.2.4).

U slučaju Izvora Rječine, Zvira i bunara 2, srednje vrijednosti podgustoća koje odgovaraju vrškovima P1 usporedive su s $\delta^{18}\text{O}$ vrijednostima uzoraka podzemne vode prikupljenim u razdobljima bez značajnih količina kiše i u režimima niskog vodostaja Izvora Rječine (Slika 4.3.7). Odgovarajuće standardne devijacije vrlo su bliske vrijednostima pogreške mjerenja od 0,1 ‰ (Tablica 4.3.4). Ova zapažanja ukazuju na to da vrškovi P1 predstavljaju $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti baznog toka tj. vode iz spremnika vodonosnika. Budući da se vrškovi P1 sva tri izvora preklapaju (Slika 4.3.13), može se zaključiti da:

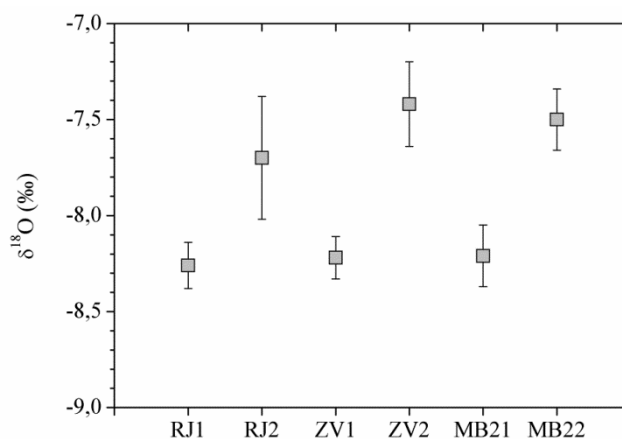
- a) Izvor Rječine, Zvir i Martinščica imaju zajedničke vodne zalihe, ili
- b) je područje punjenja vodnih zaliha tih izvora na približno jednakim nadmorskim visinama.

Tablica 4.3.4. Aritmetička sredina, standardna devijacija i težinski faktor klastera $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode Izvora Rječine (RJ), Zvira (ZV) i bunara 2 u Martinščici (MB2) u hidrološkoj godini 2011.

| Izvor | Vršak | Hidrološka godina 2011 | | |
|-------|-------|------------------------|-------------|-----------------|
| | | ar. sredina (‰) | st.dev. (‰) | težinski faktor |
| RJ | P1 | -8,26 | 0,12 | 0,73 |
| | P2 | -7,7 | 0,32 | 0,27 |
| ZV | P1 | -8,22 | 0,11 | 0,56 |
| | P2 | -7,42 | 0,22 | 0,44 |
| MB2 | P1 | -8,21 | 0,16 | 0,63 |
| | P2 | -7,5 | 0,16 | 0,37 |



Slika 4.3.12. Histogrami i gustoće vjerojatnosti $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti uzoraka prikupljenih od listopada 2010. – rujna 2011. na a) Izvoru Rječine, b) Zviru i c) na bunaru 2 u Martinšćici.



Slika 4.3.13. Aritmetičke sredine (označene kvadratima) i pripadajuće standardne devijacije (označene ručicama) $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti podzemne vode u hidrološkoj godini 2011. za Izvor Rječine (RJ), Zvir (ZV) i bunar 2 u Martinšćici (MB2).

Vrškovi P2 za sva tri riječka izvora su pozitivniji od odgovarajućih vrškova P1 (Slika 4.3.13). $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti podzemne vode bliske aritmetičkim sredinama vrškova P2 javile su se u vrijeme jakih kiša i visokih protoka na Izvoru Rječine (Slika 4.3.7). Podraspodjele predstavljene vrškovima P2 za Izvor Rječine i Zvir imaju standardne devijacije veće od 0,2 ‰ (Tablica 4.3.4) što se povezuje s većim brojem vodnih masa u sustavima, a koje mogu predstavljati vodu iz različitih kišnih događaja ili to mogu biti mješavine s različitim udjelima baznog toka i brzo infiltrirane kišnice (kao što je navedeno na str. 75). Iako kod bunara 2 u Martinšćici standardna devijacija za P2 nije veća od standardne devijacije za P1, zbog pozitivnijih $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti (koje su se javile vrijeme jakih kiša, Slika 4.3.7) i ovaj vršak P2 možemo pripisati prisutnosti brzo infiltrirane vode. Razlike u aritmetičkim sredinama $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti predstavljene vrškovima P2 (Slika 4.3.13) pokazuju da brzo infiltrirana oborina za Zvir i bunar 2 u Martinšćici potječe s približno jednake nadmorske visine koja je niža nego u slučaju Izvora Rječine, što je i očekivano, jer se Izvor Rječine nalazi na 325 m n.m. dok su Zvir i izvorište Martinšćica gotovo na razini mora.

Kod bakarskih izvora, vrškovi P1 Perila i Dobre se također mogu smatrati predstavnicima baznog toka: srednje vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ vrškova P1 podudaraju se s vrijednostima $\delta^{18}\text{O}$ podzemne vode koje se javljaju u vrijeme suša (Slika 4.3.8, Slika 4.3.14), a standardne devijacije su vrlo bliske analitičkoj pogrešci mjerenja za kisik (Tablica 4.3.5). Iz vrijednosti aritmetičkih sredina koje pripadaju klasterima označenim vrškom P1 za PER i DB može se zaključiti da (Tablica 4.3.5, Slika 4.3.15):

- a) ova dva izvora dijele vodne zalihe odnosno da njihov bazni tok potječe s istog područja, ili
- b) se njihove vodne zalihe pune s područja približno jednakih nadmorskih visina, a koje su niže od onih s kojih se prihranjuju Izvor Rječine, Zvir i bunar 2 u Martinšćici (Tablica 4.3.4, Tablica 4.3.5).

Srednje vrijednosti vrškova P2 za Perilo i Dobru odgovaraju $\delta^{18}\text{O}$ vrijednostima uzoraka prikupljenim nakon jakih kiša (Slika 4.3.8) pa se oni također mogu smatrati predstavnicima brzoga toka. Pozitivnija srednja vrijednost klastera označenog vrškom P2 za Perilo u odnosu na Dobru (Slika 4.3.15) može biti posljedica:

- a) podrijetla kiše s nižih nadmorskih visina za Perilo u odnosu na Dobru, i/ili
- b) veće okršenosti zaleđa izvora Perilo, odnosno konfiguracije terena koji omogućuje veće brzine tečenja brzo infiltrirane oborine do Perila. Manja brzina tečenja brzo infiltrirane oborine u slučaju Dobre omogućuje bolje miješanje s baznim tokom zbog čega je $\delta^{18}\text{O}$ vrijednost vrška P2 negativnija u odnosu na vrijednost vrška P2 izvora Perilo.

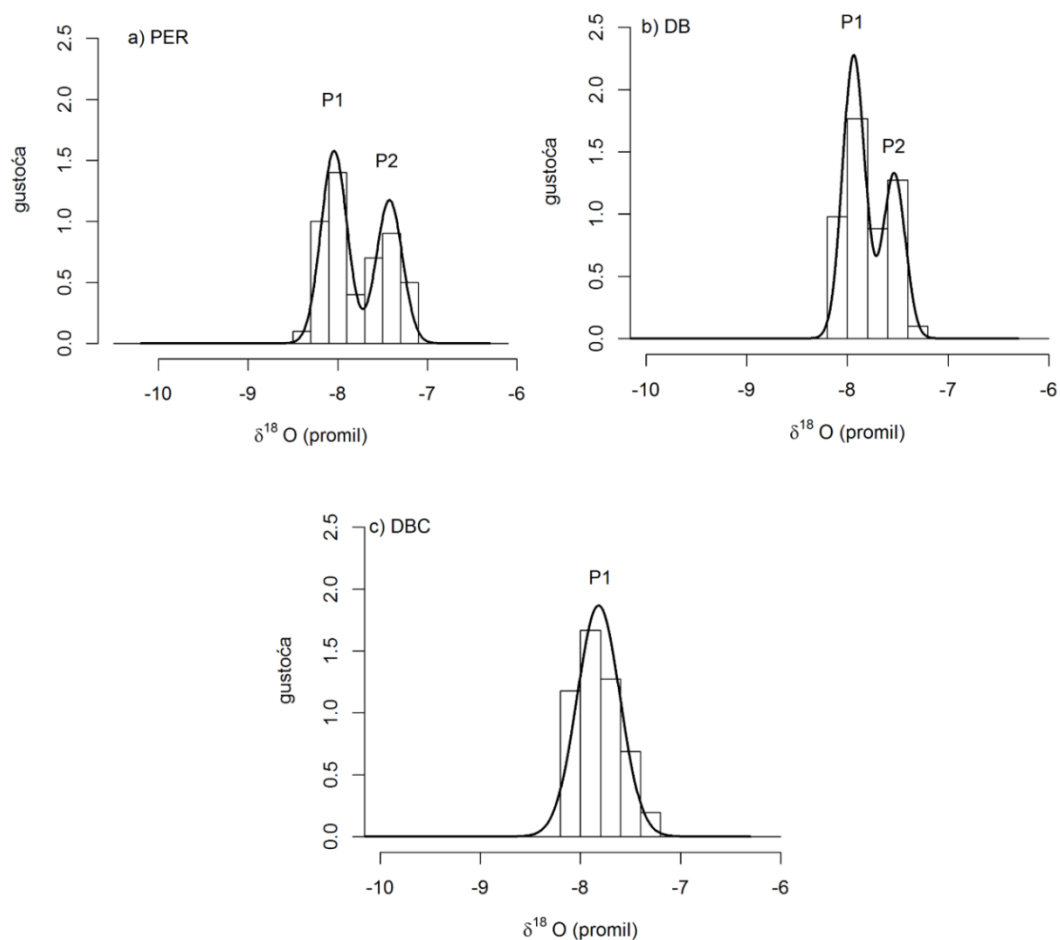
Zaključak o većoj okršenosti zaleđa Perila u odnosu na zaleđe Dobre potvrđuju i težinski faktori podgustoća P2 za Perilo i Dobru: težinski faktor vrška je P2 veći u slučaju Perila nego u slučaju Dobre (Tablica 4.3.5). Veći težinski faktor vrška P2 za Perilo u odnosu na Dobru, ukazuje na veći udio novoinfiltrirane vode kod Perila, a time i na veću okršenost njegova zaleđa u odnosu na Dobru, što je u skladu s rezultatima trasiranja iz 2009 (HGI, 2009).

Gustoća vjerojatnosti za $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Dobrice je unimodalna, ali standardna devijacija ukazuje na prisutnost više vodnih masa u sustavu.

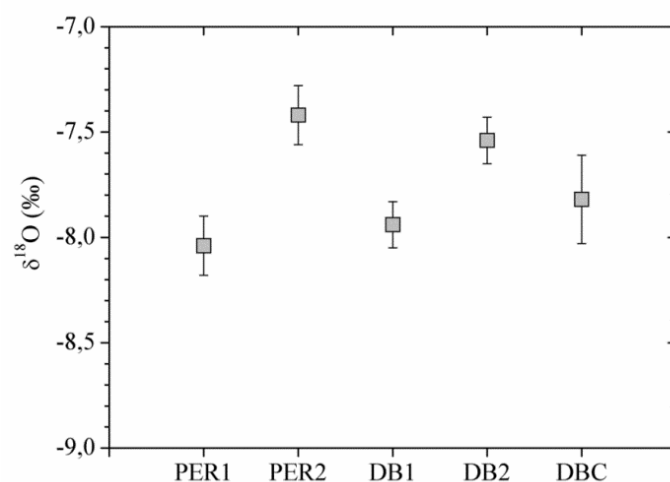
Kod svih ispitivanih riječkih i bakarskih izvora (izuzev Dobrice) težinski faktori pokazuju dominaciju baznog toka (vršci P1) u odnosu na komponente kod kojih je prisutan i doprinos brzo infiltrirane oborine (vršci P2, Tablica 4.3.4, Tablica 4.3.5).

Tablica 4.3.5. Aritmetička sredina, standardna devijacija i težinski faktor klastera $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode Perila (PER), Dobre (DB) i Dobrice (DBC) u hidrološkoj godini 2011.

| Izvor | Vršak | Hidrološka godina 2011. | | |
|-------|-------|-------------------------|-------------|-----------------|
| | | ar. sredina (‰) | st.dev. (‰) | težinski faktor |
| PER | P1 | -8,04 | 0,14 | 0,57 |
| | P2 | -7,42 | 0,14 | 0,43 |
| DB | P1 | -7,94 | 0,11 | 0,63 |
| | P2 | -7,54 | 0,11 | 0,37 |
| DBC | P1 | -7,82 | 0,21 | - |
| | P2 | - | - | - |



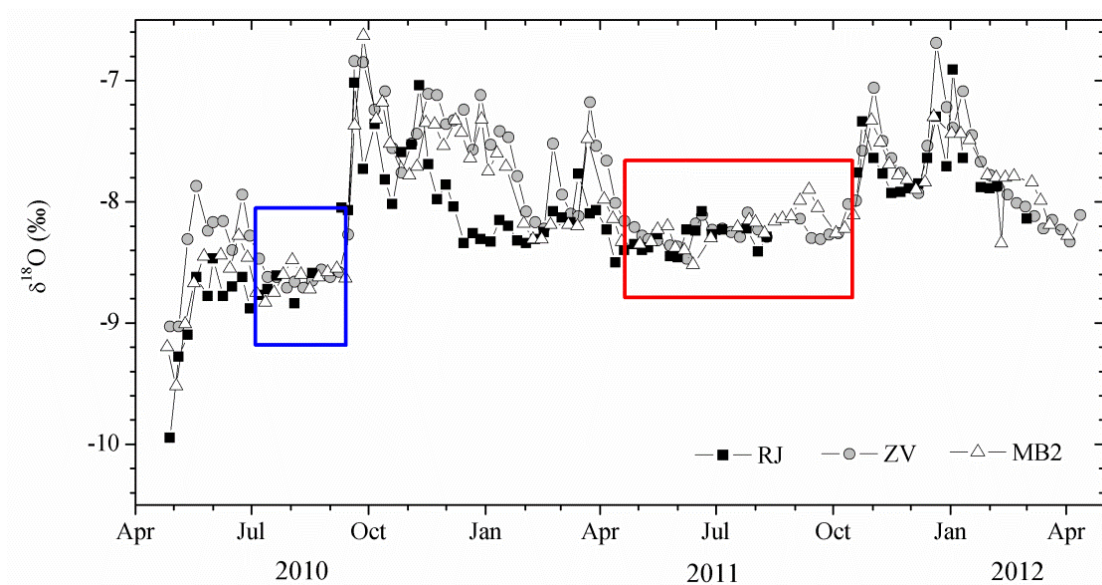
Slika 4.3.14. Histogrami i gustoće vjerojatnosti $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti uzoraka prikupljenih od listopada 2010. – rujna 2011. na a) Perilu, b) Dobru i c) Dobrici.



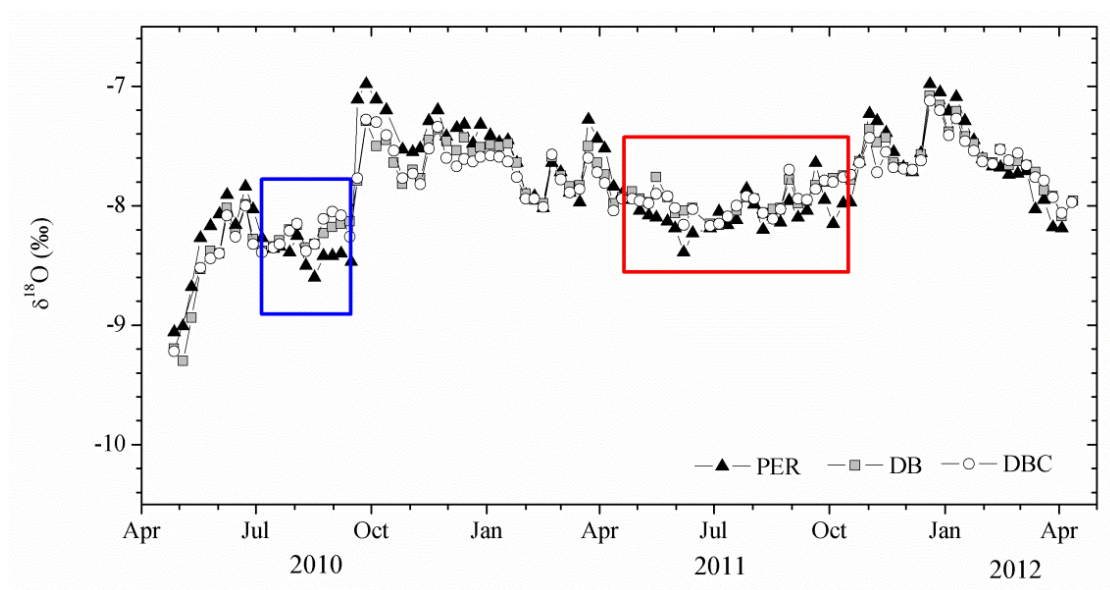
Slika 4.3.15. Aritmetičke sredine (označene kvadratima) i pripadajuće standardne devijacije (označene ručicama) $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti podzemne vode u hidrološkoj godini 2011. za Perilo (PER), Dobru (DB) i Dobricu (DBC). Brojevi 1 i 2 uz oznake izvora označavaju vrškove P1 i P2.

Interpretacija dobivenih Gaussovih mješavina u kojima se vrši P1 pripisuju baznom toku koji se javlja u sušnim razdobljima, a vrši P2 mješavini baznog toka i brzo infiltrirane oborine, navodi na zaključak o sezonskim promjenama $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti podzemnih voda koje su povezane s režimom padanja oborine. U hladnom dijelu godine u kojem se javljaju jake kiše, evapotranspiracija je slaba, a aktivnost vegetacije je niska, dolazi do brze infiltracije oborine u podzemlje i aktivacije brzog toka kroz široke kanale zbog čega se javljaju pomaci $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti podzemne vode prema pozitivnijim vrijednostima (Slika 4.3.7, Slika 4.3.8). U vrijeme suše, visokih temperatura i jake evapotranspiracije koje se javljaju u toplom dijelu hidrološke godine, $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti podzemnih voda su negativnije i manje variraju nego u hladnom dijelu godine, što govori u prilog zaključku da u to vrijeme na izvorima istječe bazni tok vode, odnosno da se troše vodne zalihe koje su se dominantno punile zimskom oborinom i topljenjem snijega.

Prema ovakvoj interpretaciji, voda baznoga toka je na svim ispitivanim izvorima istjecala u sušnim razdobljima 2010. i 2011. godine (srpanj-rujan 2010. i svibanj – listopad 2011.). $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti podzemne vode u tim razdobljima istaknute su na slikama 4.3.16. i 4.3.17, a njihove prosječne vrijednosti su dane u Tablici 4.3.6.



Slika 4.3.16. Vremenski nizovi $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode Izvora Rječine (RJ), Zvira (ZV) i bunara 2 u Martinšćici (MB2). Plavi pravokutnik označava sušno razdoblje u 2010. godini (srpanj-rujan 2010.). Crveni pravokutnik označava sušno razdoblje u 2011. godini (svibanj – listopad 2011.).



Slika 4.3.17 Vremenski nizovi $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode Perila (PER), Dobre (DB) i Dobrice (DBC). Plavi pravokutnik označava sušno razdoblje u 2010. godini (srpanj-rujan 2010.). Crveni pravokutnik označava sušno razdoblje u 2011. godini (svibanj – listopad 2011.).

Tablica 4.3.6. Prosječne $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti podzemnih voda u sušnim razdobljima 2010. i 2011. godine.

| | | RJ | ZV | MB2 | PER | DB | DBC |
|------------------------------|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\delta^{18}\text{O}$ (‰) | srpanj-rujan 2010. | -8,71 | -8,62 | -8,64 | -8,41 | -8,25 | -8,22 |
| | svibanj-listopad 2011. | -8,30 | -8,26 | -8,22 | -8,08 | -7,97 | -7,98 |

Iz srednjih vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ podzemnih voda za razdoblja srpanj-rujan 2010. i svibanj – listopad 2011. (Tablica 4.3.6) može se zaključiti da:

- riječki izvori (RJ, ZV i MB2) imaju višu srednju nadmorsku visinu prihranjivanja od bakarskih izvora (PER, DB i DBC);
- su srednje $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti baznog toka svih izvora negativnije u sušnom razdoblju 2010. u odnosu na sušno razdoblje 2011. godine.

Zaključak o višoj srednjoj nadmorskoj visini prihranjivanja riječkih izvora nameće se zbog toga što su srednje $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti podzemnih voda u sušnom razdoblju 2010. godine riječkih izvora negativnije u odnosu na srednje $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti bakarskih izvora, a isto vrijedi i za

sušno razdoblje 2011. godine. Naime, kako je na području prihranjivanja vodonosnika utvrđen visinski učinak na izotopni sastav oborine (oborina s porastom nadmorske visine ima sve negativniju δ vrijednost, Slika 4.2.5), negativnija srednja vrijednost $\delta^{18}\text{O}$ podzemnih voda ukazuje na njihovo prihranjivanje oborinom s više nadmorske visine. Razlike u srednjim $\delta^{18}\text{O}$ vrijednostima baznoga toka pojedinih izvora između dvije sezone mogu se objasniti razlikom u količinama snijega u zimskim mjesecima hidroloških godina 2010. i 2011. (2010. godina je obilovala snježnom oborinom, dok je 2011. godine količina snijega bila mala) te visokim $\delta^{18}\text{O}$ vrijednostima oborine u siječnju i ožujku 2011., dok je $\delta^{18}\text{O}$ vrijednost oborine u veljači 2011. negativnija ali je količina oborine mala (Slika 4.1.4, Slika 4.2.2.). Naime, dosadašnja analiza je pokazala da se vodonosnik dominantno prihranjuje zimskom oborinom (str. 69). Kako se za snijeg se očekuje da ima negativnije izotopne vrijednosti od kiše (Darling i sur., 2005), razlika u količini snježne oborine između hidroloških godina 2010. i 2011. za posljedicu može imati i razliku u iznosu $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti baznoga toka koji je na izvorima uzorkovan u ljetnim mjesecima tih godina, što ukazuje na to da je vrijeme zadržavanja vode u podzemlju kratko (manje od godinu dana).

Na Slici 4.3.16. se vidi da su izotopne vrijednosti vode Izvora Rječine u sušnim razdobljima vrlo bliske $\delta^{18}\text{O}$ vrijednostima vode na Zviru i bunaru 2 u Martinšćici. Dinamika kretanja $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti u početnim dijelovima promatranih sušnih razdoblja je za sva tri izvorišta slična, međutim kako je Izvor Rječine povremeni izvor, u jednom trenutku dolazi do njegova presušivanja, a izotopne vrijednosti Zvira i bunara 2 u Martinšćici nastavljaju oscilirati oko vrijednosti iz prvih dijelova promatranih sušnih razdoblja (Slika 4.3.16). Takvo ponašanje izotopnih vrijednosti ukazuje na to da:

- a) na Izvoru Rječine istječu i niske vode, a ne samo srednje i visoke podzemne vode kao što su izvijestili Biondić i sur. (1997);
- b) Izvor Rječine, Zvir i Martinšćica dijele vodne zalihe što je u skladu sa zaključkom donesenim na osnovu analize gustoća vjerojatnosti za hidrološku godinu 2011. (str. 80).

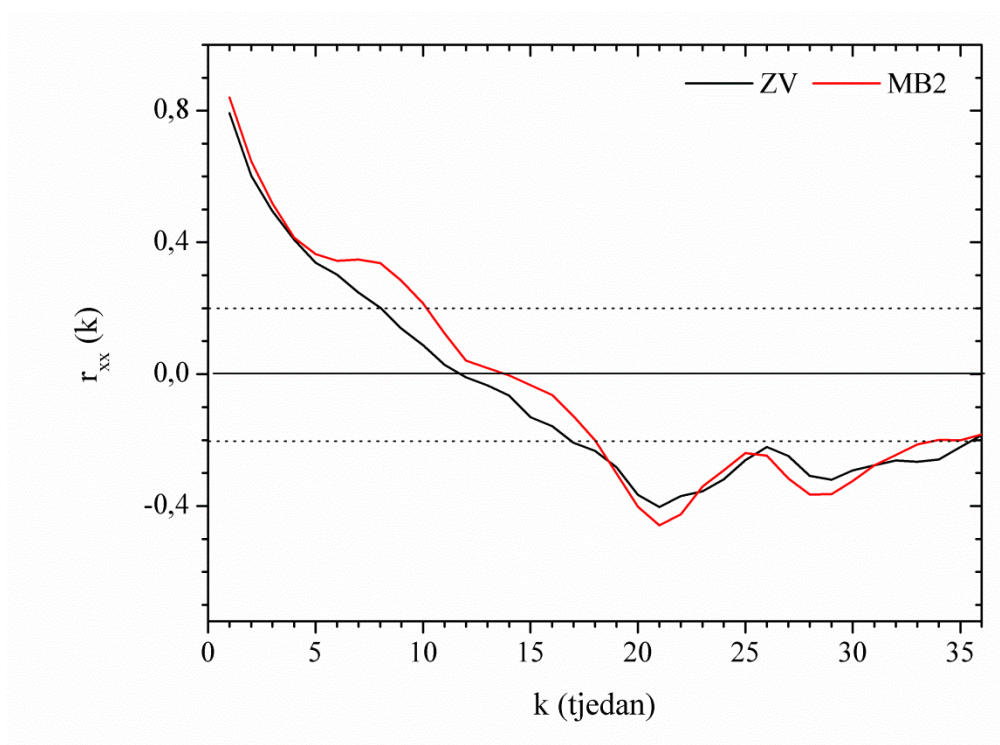
4.3.4. ARIMA modeliranje

4.3.4.1. Analiza autokorelacijske funkcije

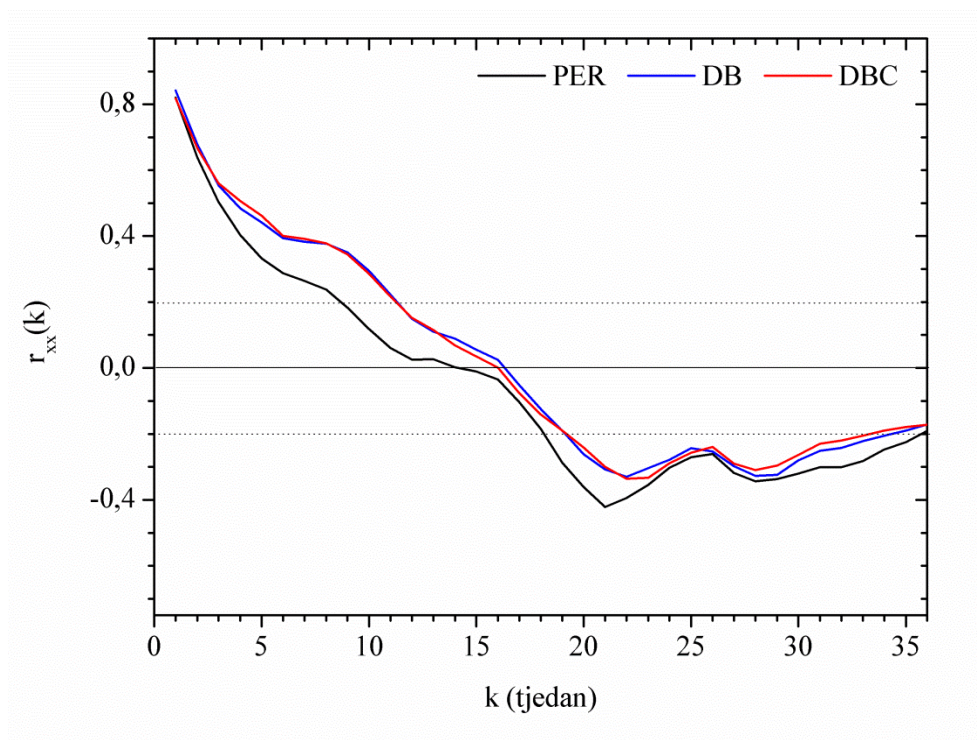
Na Slikama 4.3.18. i 4.3.19. prikazane su autokorelacijske funkcije $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Zvira, bunara 2 u Martinšćici te Perila, Dobre i Dobrice za razdoblje travanj 2010.-travanj 2012. Vrijednosti koeficijenata autokorelacije te pripadajuće Q vrijednosti i razine statističke značajnosti dane su u Prilogu III: Slike 7.3.1-7.3.5. Kako je u tom razdoblju Izvor Rječine nekoliko puta presušio, vremenski niz njegova izotopnog sastava nije uključen u analizu. Granična vrijednost ispod koje autokorelacijska funkcija više nije statistički značajna izračunata je prema $(\pm 1,96/\sqrt{N})$ i za sve izvore iznosi 0,2. Analiza dobivenih autokorelacijskih funkcija $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti analogna je analizi autokorelacijskih funkcija vremenskih serija protoka opisanoj u Poglavlju 3.3.3, u kojoj je dug vremenski period u kojem AKF pada ispod vrijednosti nakon koje koeficijenti autokorelacije više nisu statistički značajni, karakterističan za slabo razvijene krške sustave s velikim rezervama vode, dok je taj period kratak za visoko razvijene krške sustave bez značajnih rezervi podzemne vode (Angelini, 1997).

Za autokorelacijsku funkciju Zvira karakterističan je strm nagib, koji prva 4 tjedna slijedi i autokorelacijska funkcija bunara 2 u Martinšćici (Slika 4.3.18). Nakon 4 tjedna naglog padanja AKF-a, za bunar 2 u Martinšćici slijede 4 tjedna u kojima autokorelacijska funkcija ima praktički konstantnu vrijednost, nakon čega ponovno slijedi period naglog opadanja vrijednosti. Za Zvir autokorelacijska funkcija pada ispod vrijednosti 0,2 nakon 8 tjedana, a za bunar 2 u Martinšćici nakon 10 tjedana, iz čega se može zaključiti da je zaleđe bunara u Martinšćici manje okršeno u odnosu na zaleđe Zvira.

Slična situacija je uočena i u analizi autokorelacijskih funkcija bakarskih izvora: u prva 3-4 tjedna autokorelacijske funkcije sva tri izvora imaju jednako strm nagib, nakon čega se nagib ublažava za Dobru i Dobricu, dok se kod Perila nastavlja naglo opadanje autokorelacijskih vrijednosti (Slika 4.3.19). Posljedično, autokorelacijska funkcija za Dobru i Dobricu duže zadržava vrijednosti iznad 0,2 (11 tjedana), u odnosu na Perilo (8 tjedana). Iz oblika autokorelacijskih funkcija se mogu pretpostaviti slične hidrogeološke značajke područja s kojih se prihranjuju Dobra i Dobrica: karakterizira ih manja je okršenost, odnosno slabije razvijen sustav podzemnih kanala i veća sposobnost zadržavanja vode od područja prihranjivanja Perila, što je u skladu s rezultatima trasiranja iz 2009. godine (HGI, 2009).



Slika 4.3.18. Autokorelacijske funkcije vremenskih nizova vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ za Zvir i bunar 2 u Martinšćici.



Slika 4.3.19. Autokorelacijske funkcije vremenskih nizova vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ Perila, Dobre i Dobrice.

4.3.4.2. Box-Jenkins modeliranje vremenskih nizova $\delta^{18}\text{O}$

Prije nego li se pristupilo odabiru odgovarajućeg ARIMA modela, svi nizovi $\delta^{18}\text{O}$ testirani su na postojanje linearnog i sezonalnog trenda. Zbog presušivanja Izvora Rječine ARIMA modeliranje za taj izvor nije bilo moguće.

Pretpostavka postojanja sezonalnog trenda koja proizlazi iz analiza gustoća vjerojatnosti u hidrološkoj godini 2011. (str. 85) i autokorelacijskih funkcija⁶, potvrđena je regresijskom analizom za sva ispitivana izvorišta (Slike 4.3.20-4.3.24, Prilog IV: Tablica 7.4.1, Tablica 7.4.4, Tablica 7.4.7, Tablica 7.4.10 i Tablica 7.4.13). Pri interpretaciji ovdje prezentirane regresijske analize treba imati na umu da vremenski niz u trajanju od dvije godine nije dovoljno dug za donošenje potpuno pouzdanih zaključaka, već daje samo općenitu sliku funkcioniranja sustava te da regresijska analiza u ovom slučaju nije 'osjetljiva' na varijacije izotopnog sastava koje se dešavaju na finijoj vremenskoj skali, već samo na godišnjoj razini.

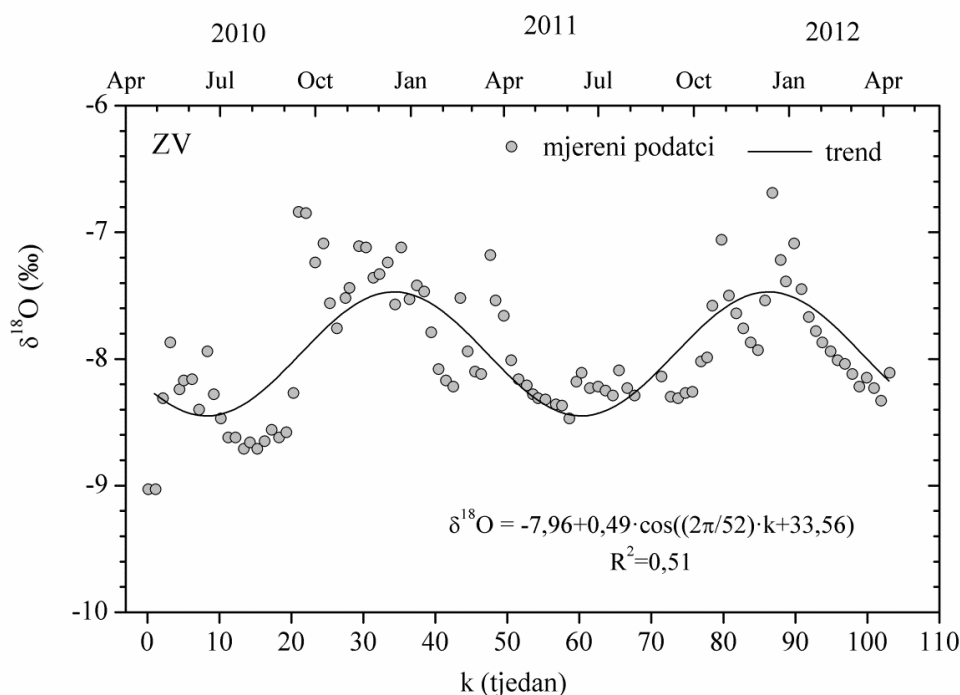
Analiza izotopnog sastava oborine u Poglavlju 4.2.1, pokazala je da u tijeku istraživanja u mjesečnim uzorcima oborine nije bilo sezonskih promjena $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti. Zbog toga se može zaključiti da je sezonalnost u $\delta^{18}\text{O}$ vremenskim nizovima podzemne vode posljedica funkcioniranja vodonosnika: brze infiltracije jakih kiša i aktiviranja brzih tokova podzemne vode u hladnom dijelu hidrološke godine te punjenja vodnih zaliha otapanjem snijega i njihova pražnjenja u sušnim razdobljima.

Amplitude sezonskih oscilacija su približno jednake za Zvir, bunar 2 u Martinšćici i Perilo (0,49 ‰, 0,47 ‰ i 0,45 ‰), a one za Dobru i Dobricu su nešto niže (0,35 ‰ i 0,32 ‰). Manje amplitude oscilacija $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti kod Dobre i Dobrice ponovo se mogu interpretirati manjom okršenošću njihovih zaleđa. Amplitude svih vremenskih serija $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti analiziranih izvora značajno su niže od amplitude oscilacija $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti kiše od 7 ‰, o kojoj su za područje rijeke Gacke izvijestili Mandić i sur. (2008). Osim toga,

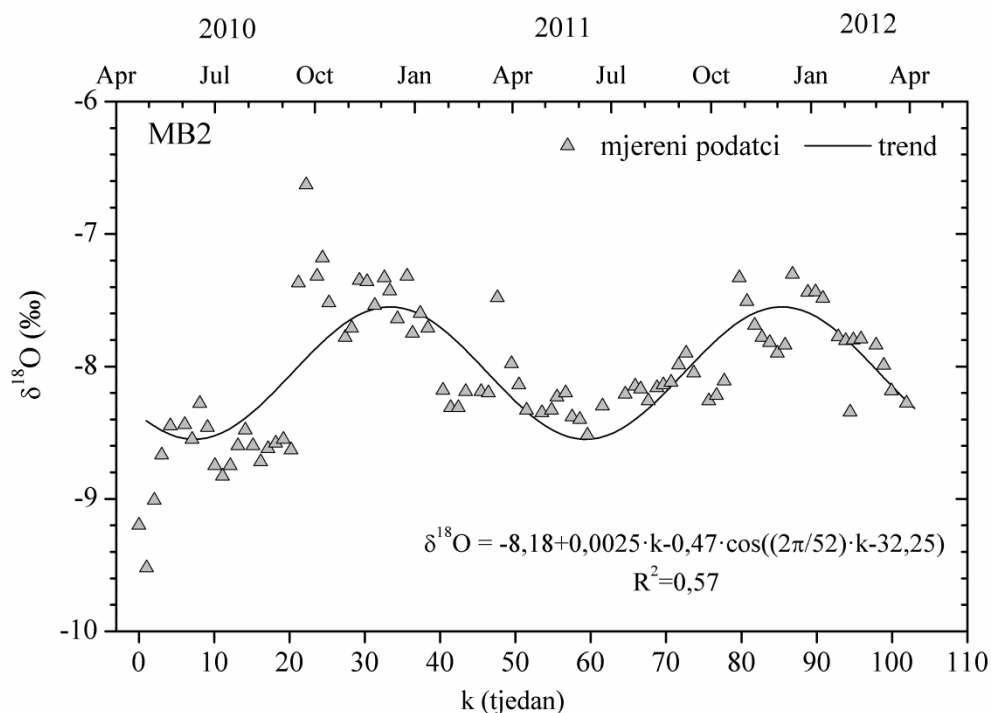
⁶ Činjenica da za sve analizirane serije AKF nakon 17-20 tjedna postaje ponovno statistički značajna ali u području negativnih vrijednosti (Slika 4.3.18 i Slika 4.3.19), može se tumačiti kao pokazatelj postojanja sezonalnosti u promjenama $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti podzemnih voda.

amplitude oscilacija izotopnih vrijednosti podzemnih voda su značajno manje i od raspona $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti mjesečnih uzoraka kišnice prikupljenih u ovom istraživanju koji se kreće od 3,9‰ za postaju IB, do 6,4‰ za kišomjernu postaju GUM (Tablica 4.2.1). To u kazuje na značajno prigušenje izotopnih signala oborine u podzemlju. Budući da je to prigušenje najjače izraženo za Dobru i Dobricu (najmanje amplitude oscilacija), ponovo se može reći da je njihovo zaleđe manje okršeno od zaleđa ostalih izvora (Clark i Fritz, 1997). Manja okršenost zaleđa ova dva izvora može objasniti i prisutnost linearnog trenda u njihovom regresijskom modelu, jer je kod ostalih izvora taj trend 'zasjenjen' većom amplitudom oscilacija.

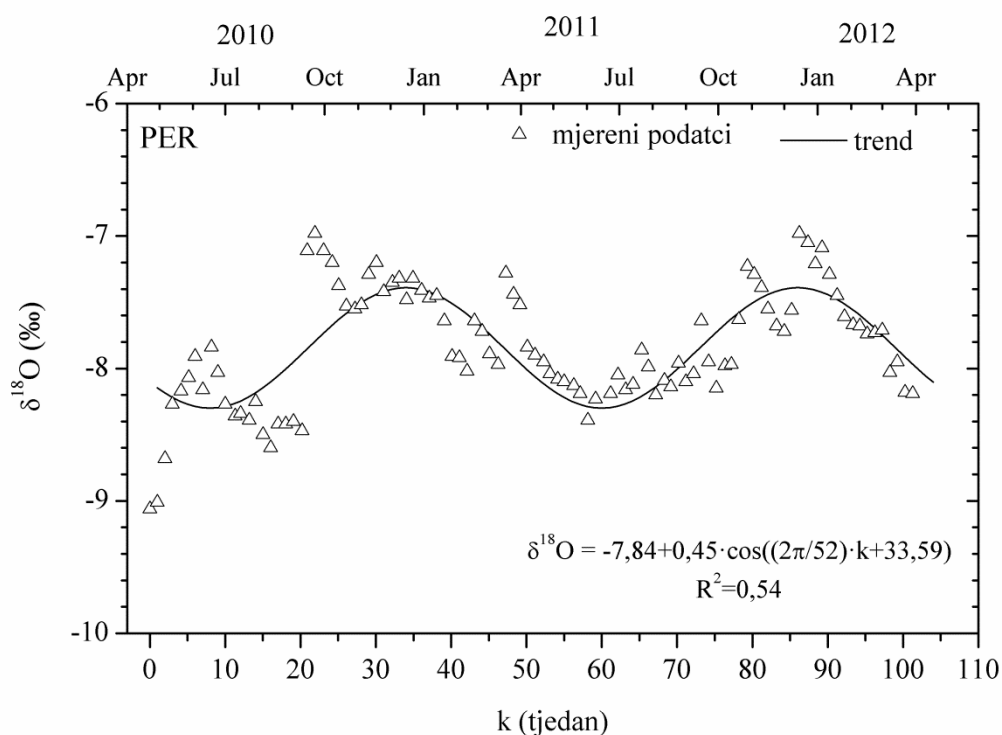
Regresijska analiza $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti podzemnih voda poslužila je za generiranje stacionarnih reziduala pogodnih za daljnje ARIMA modeliranje (Prilog IV: Tablica 7.4.2, Tablica 7.4.5, Tablica 7.4.8, Tablica 7.4.11, Tablica 7.4.15). Autokorelacijske funkcije reziduala $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti podzemnih voda ukazuju na to su svi procesi autoregresivni (Prilog IV: Slike 7.4.1, 7.4.4, 7.4.7, 7.4.10 i 7.4.13). Analiza parcijalnih autokorelacijskih funkcija pokazala je da je za sve izvore najbolji AR(1) model, dok je za bunar 2 u Martinšćici najbolji AR(2) model (Prilog IV: Slike 7.4.2, 7.4.5, 7.4.8, 7.4.11 i 7.4.14). Parametri odgovarajućih ARIMA modela (ARIMA(1,0,0) za sve izvore i ARIMA(2,0,0) za bunar 2 u Martinšćici) s pripadajućim AIC vrijednostima dani su u Prilogu IV (Tablica 7.4.3, Tablica 7.4.6, Tablica 7.4.9, Tablica 7.4.12, Tablica 7.4.16).



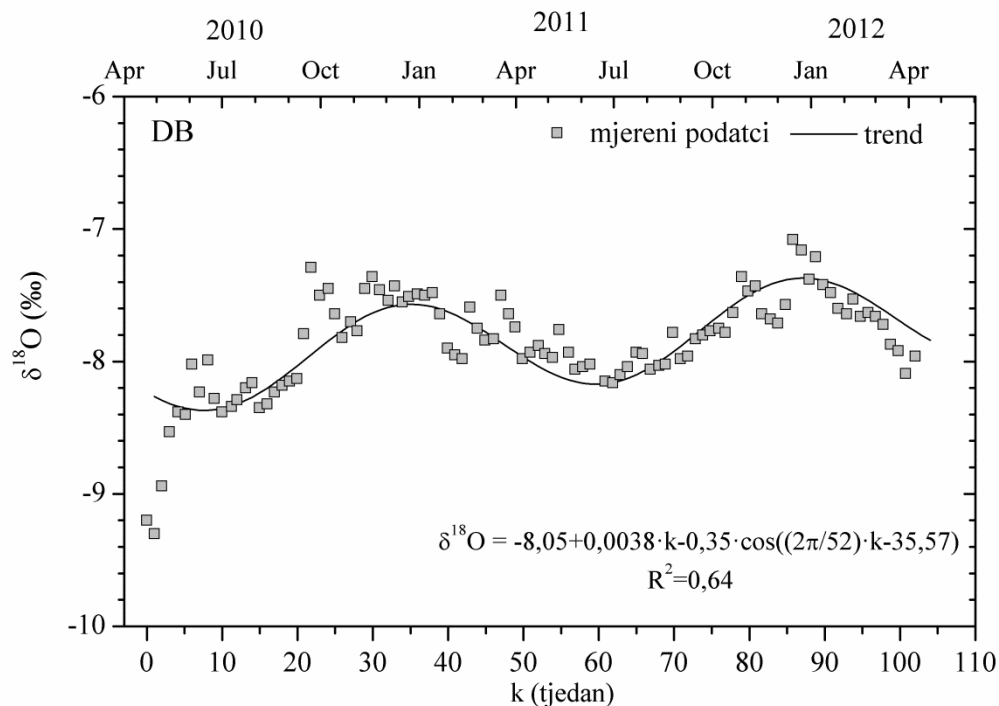
Slika 4.3.20. $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Zvira (mjereni podatci) i modelirani trend (jednadžba i pripadajući koeficijent determinacije istaknuti na slici).



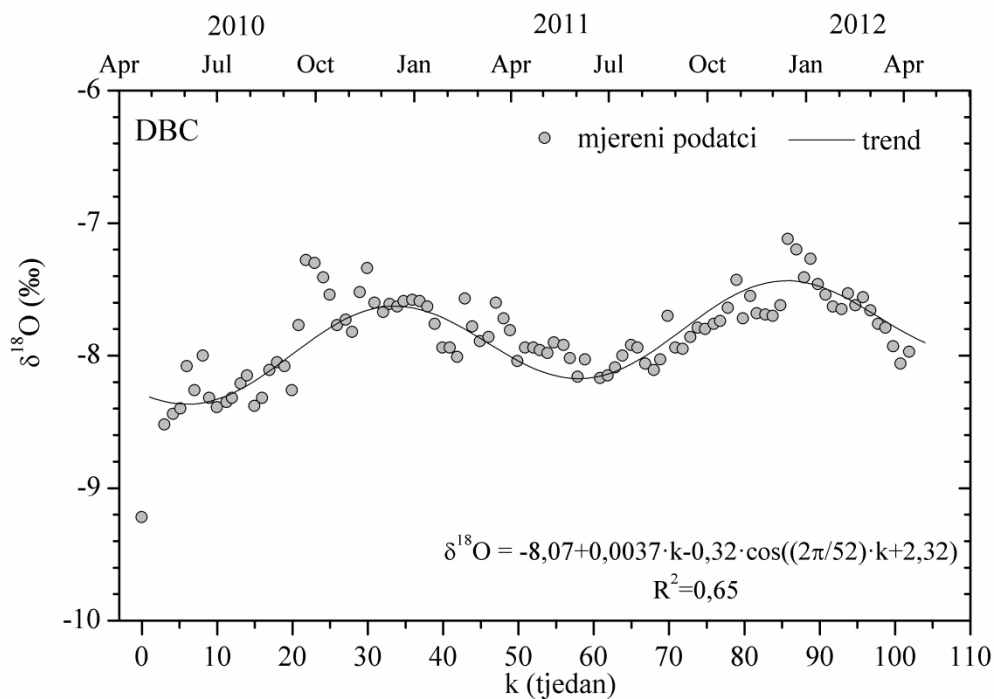
Slika 4.3.21. $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti bunara 2 u Martinšćici (mjereni podatci) i modelirani trend (jednadžba i pripadajući koeficijent determinacije istaknuti na slici).



Slika 4.3.22. $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Perila (mjereni podatci) i modelirani trend (jednadžba i pripadajući koeficijent determinacije istaknuti na slici).

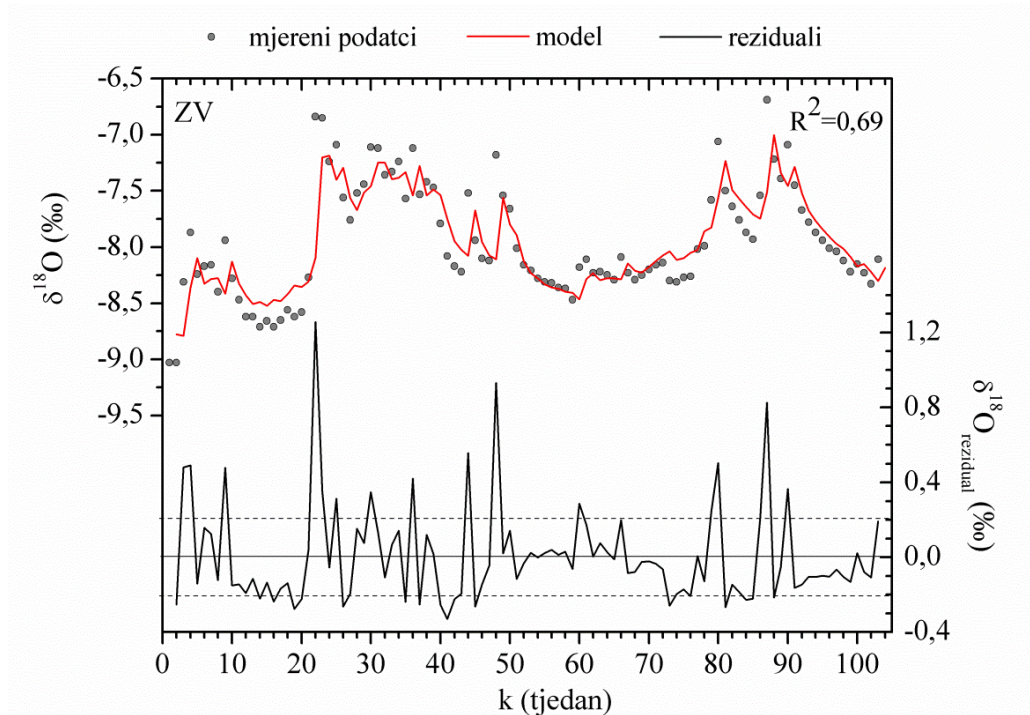


Slika 4.3.23. $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Dobro (mjereni podatci) i modelirani trend (jednadžba i pripadajući koeficijent determinacije istaknuti na slici).

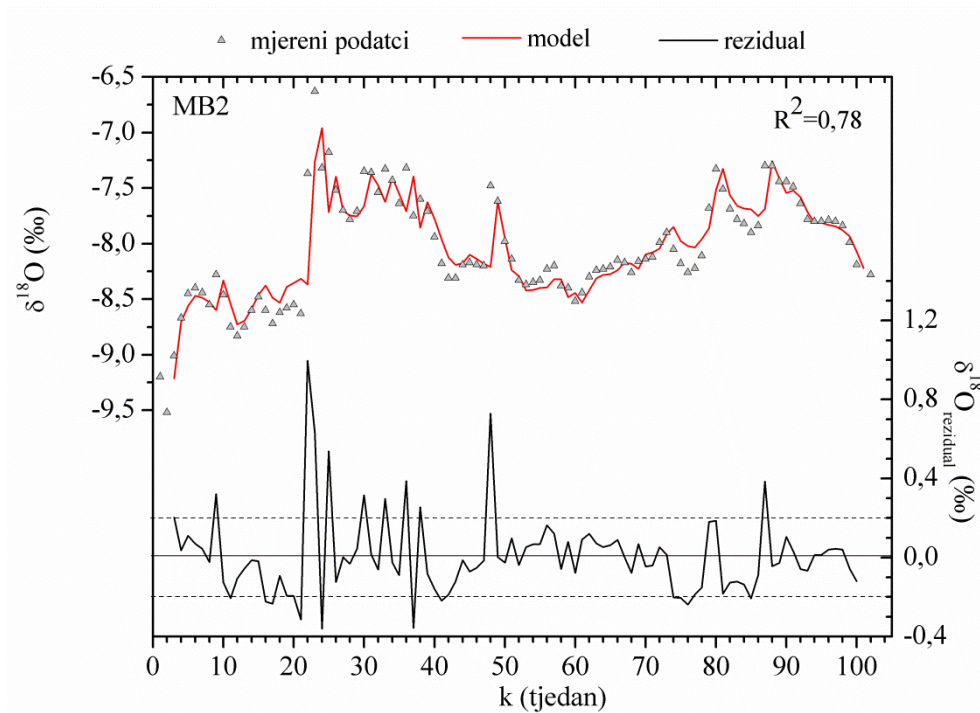


Slika 4.3.24. $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Dobrice (mjereni podatci) i modelirani trend (jednadžba i pripadajući koeficijent determinacije istaknuti na slici).

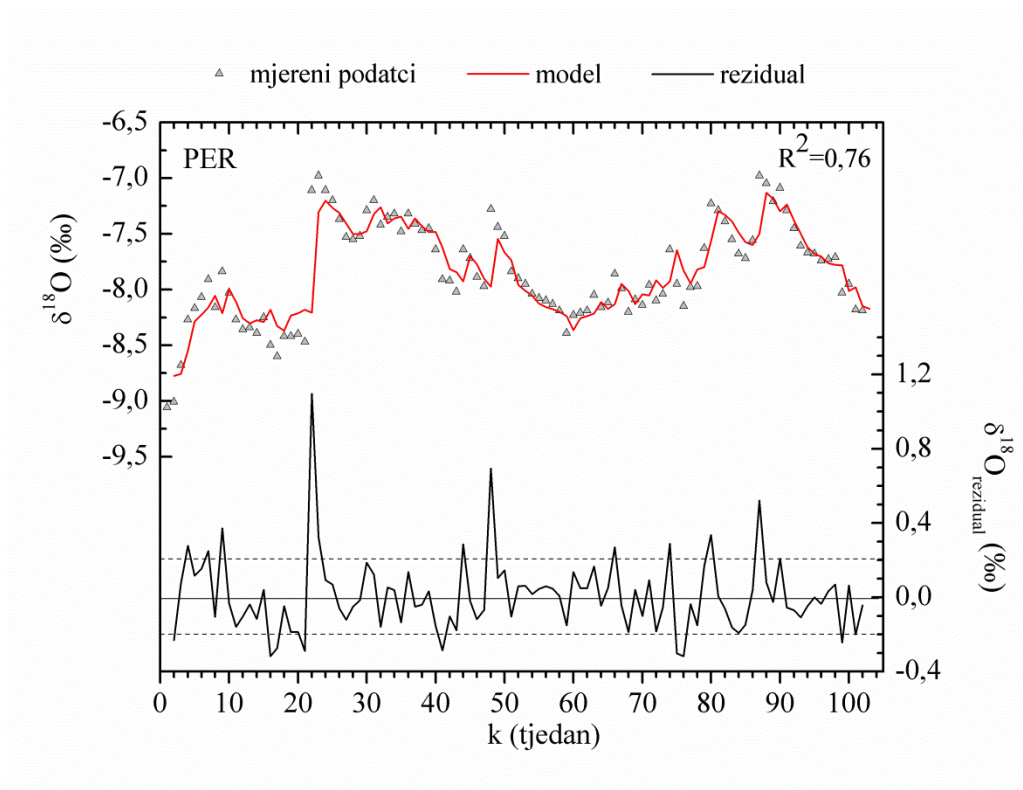
Odgovarajući ARIMA modeli uspoređeni su sa stvarnim (mjerenim) podacima na Slikama 4.3.25-4.3.29. Prema koeficijentima determinacije najbolje slaganje modela s mjerenim podacima je za Dobru i Dobricu. Na slikama su prikazani i reziduali $\delta^{18}\text{O}$ vremenskih nizova podzemnih voda preostali nakon uklanjanja linearnog i sezonalnog trenda te odgovarajućeg ARIMA modela. Najveći reziduali javljaju se za Zvir i Perilo, a najmanji za Dobru i Dobricu. Dobro slaganje mjerenih i modeliranih vrijednosti te mali reziduali također govore u prilog tezi o najmanjoj okršenosti sustava Dobre i Dobrice: hidrološke prilike (npr. velika količina oborine) imaju manji utjecaj na promjene izotopnih vrijednosti voda Dobre i Dobrice te ih je zbog toga moguće bolje opisati statističkim modelom. Za razliku od njih, jače okršeni sustavi su pod većim utjecajem brze infiltracije oborine, zbog čega ih je teže opisati modelima te se javljaju i veća odstupanja od modela.



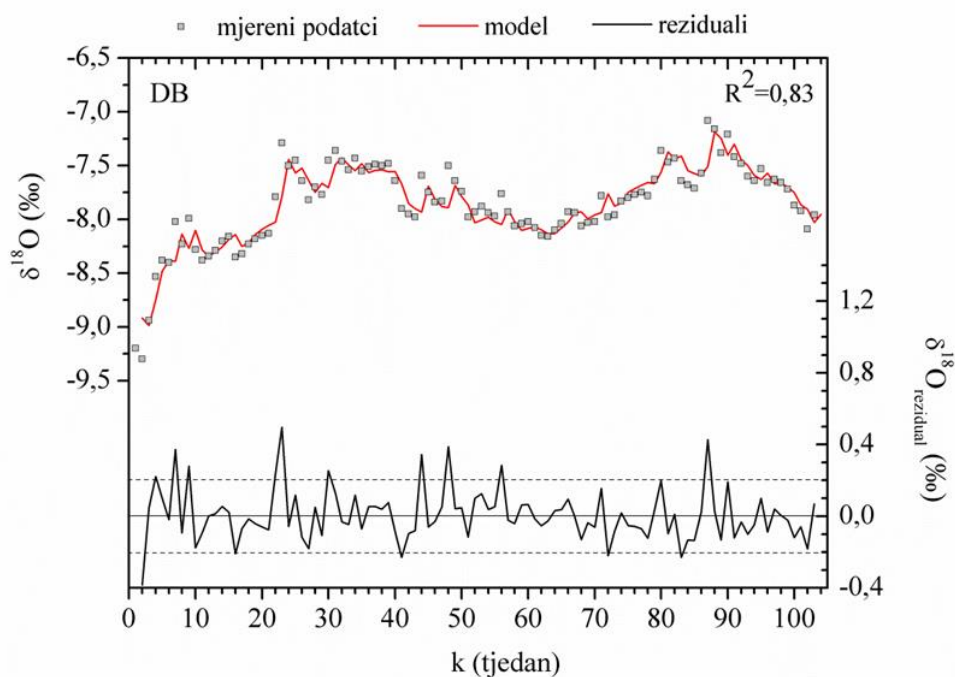
Slika 4.3.25. $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Zvira (mijereni podaci), krivulja modela (periodička regresija, s odgovarajućim AR(1) modelom, koeficijent determinacije istaknut na slici) i reziduali (isprekidana linija označava graničnu vrijednost ispod koje reziduali nisu statistički značajni).



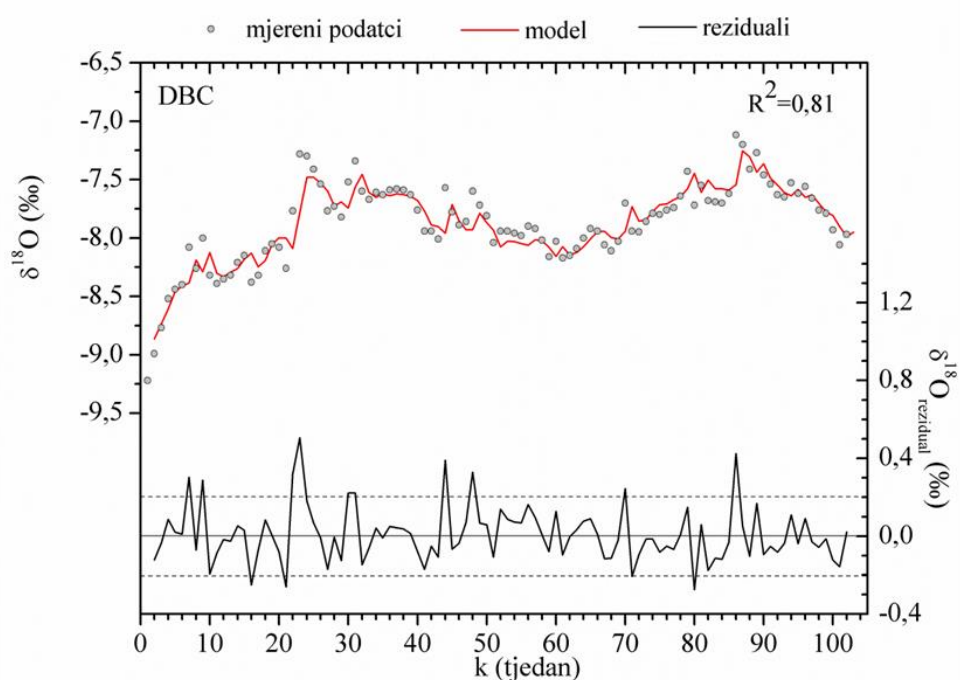
Slika 4.3.26. $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti bunara 2 u Martinšćici (mjereni podatci), krivulja modela (linearna i periodička regresija, s odgovarajućim AR(2) modelom, koeficijent determinacije istaknut na slici) i reziduali (isprekidana linija označava graničnu vrijednost ispod koje reziduali nisu statistički značajni).



Slika 4.3.27. $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Perila (mjereni podatci), krivulja modela (periodička regresija, s odgovarajućim AR(1) modelom, koeficijent determinacije istaknut na slici) i reziduali (isprekidana linija označava graničnu vrijednost ispod koje reziduali nisu statistički značajni).



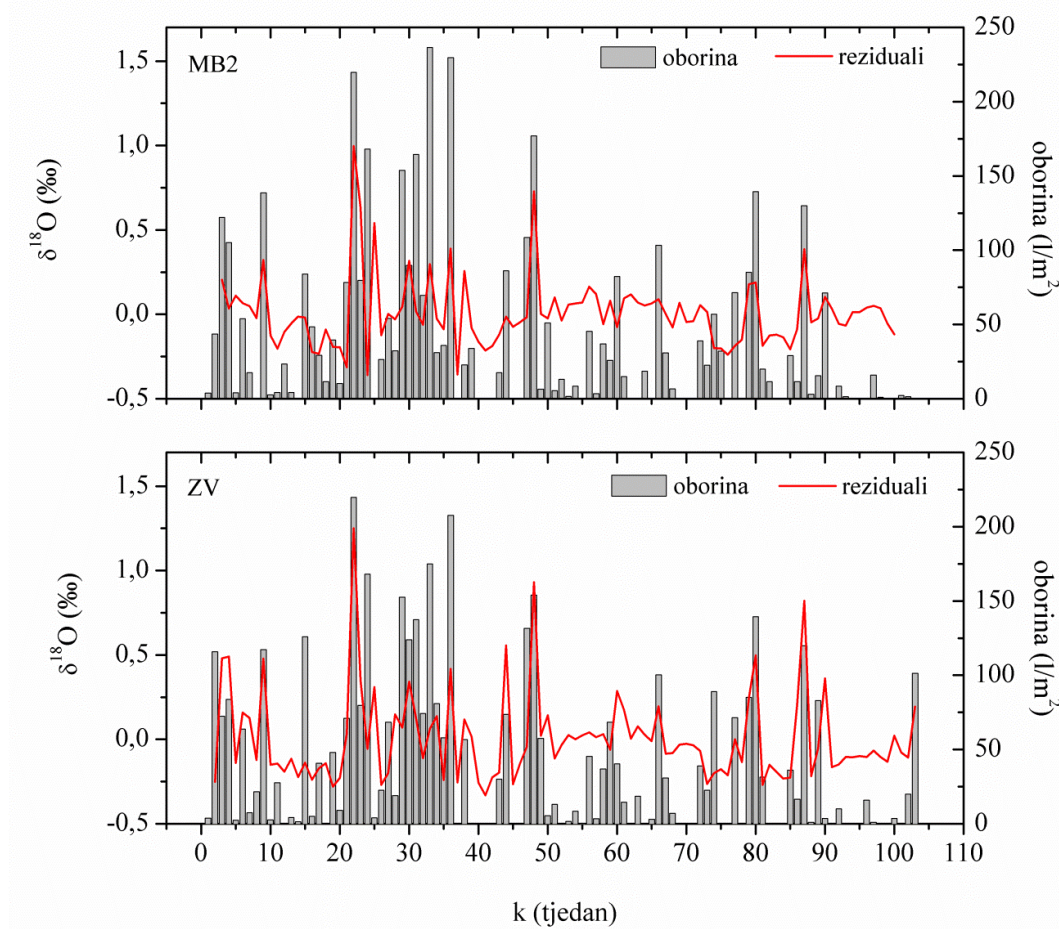
Slika 4.3.28. $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Dobro (mjereni podatci), krivulja modela (linearna i periodička regresija, s odgovarajućim AR(1) modelom, koeficijent determinacije istaknut na slici) i reziduali (isprekidana linija označava graničnu vrijednost ispod koje reziduali nisu statistički značajni).



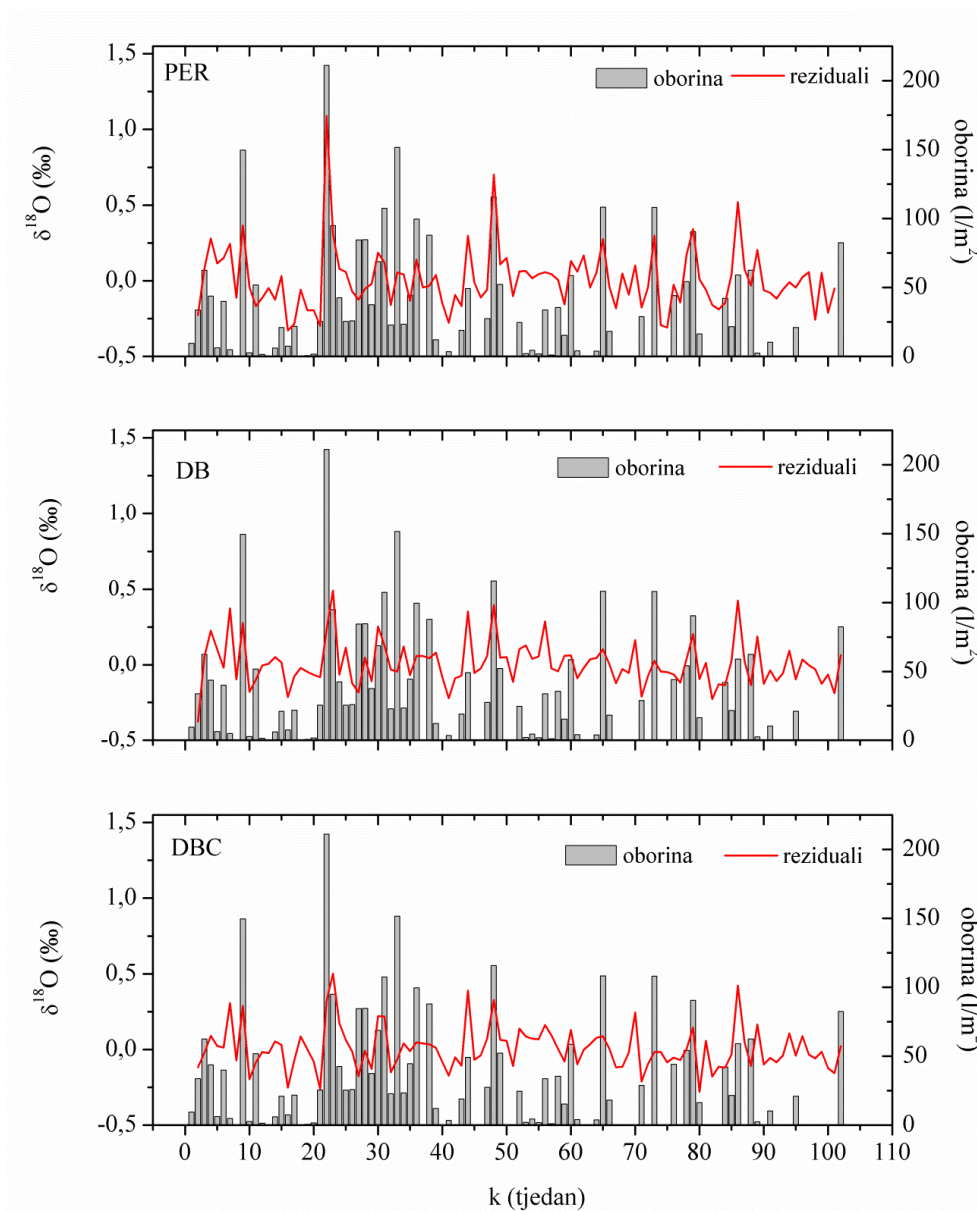
Slika 4.3.29. $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Dobrice (mjereni podatci), krivulja modela (linearna i periodička regresija, s odgovarajućim AR(1) modelom, koeficijent determinacije istaknut na slici) i reziduali (isprekidana linija označava graničnu vrijednost ispod koje reziduali nisu statistički značajni).

4.3.4.3. Analiza kroskorelacijske funkcije

Utjecaj količine oborine na iznose vrijednosti reziduala preostalih nakon statističkog modeliranja može se uočiti na Slikama 4.3.30 i 4.3.31: najveći reziduali (odnosno odstupanja od statističkog modela) javljaju se u vrijeme velike oborine i za Zvir, bunar 2 u Martinšćici i Perilo su jače izraženi nego u slučaju izvora Dobra i Dobrica. Taj utjecaj dodatno je ispitan kroskorelacijom količine oborine i reziduala. Analize vremenskih nizova tjedne količine oborine na postajama Državnog hidrometeorološkog zavoda Kukuljanovo i Klana, pokazale su da se radi o nizovima u kojima nema sezonskih oscilacija i trenda (Prilog V: Tablica 7.5.1 i Tablica 7.5.2) i da nema autokorelacije (Prilog V: Slika 7.5.1 i Slika 7.5.2). Prema tome, promatrane serije tjednih količina oborine su usporedive s bijelim šumom i mogu se koristiti kao ulazni parametar u kroskorelacijskoj analizi (Box i sur., 2008). Reziduali $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti podzemne vode preostali nakon uklanjanja odgovarajućih regresijskih i ARIMA modela također pokazuju karakteristike bijelog šuma (Prilog IV: Slike 7.4.3, 7.4.6, 7.4.9, 7.4.12 i 7.4.15).



Slika 4.3.30. Reziduali vremenskih nizova vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ za Zvir i bunar 2 u Martinšćici s tjednom količinom oborine na postaji Klana (DHMZ).

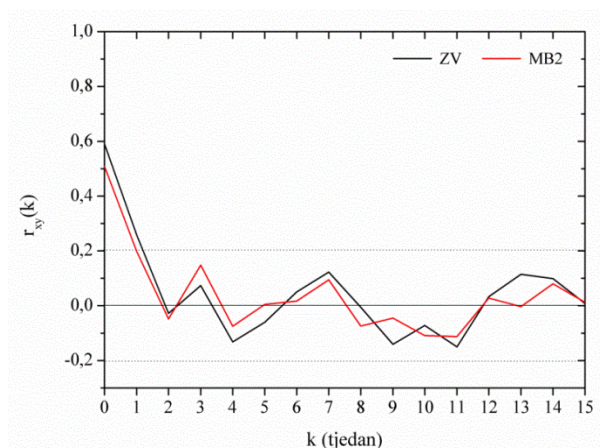


Slika 4.3.31. Reziduali vremenskih nizova vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ za bakarske izvore s tjednom količinom oborine na meteorološkoj postaji Kukuljanovo (DHMZ).

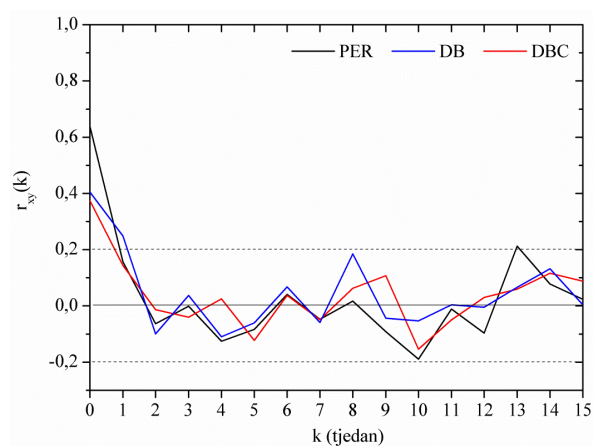
Tablica 4.3.7. Maksimalni koeficijenti korelacije, vremenski odmak do maksimalnog koeficijenta kroskorelacije i trajanje statistički značajne kroskorelacije između tjedne količine oborine i reziduala $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti podzemnih voda.

| | max. r_{xy} | vremenski odmak max. r_{xy} (tjedan) | trajanje stat.značajne kroskorelacije (tjedan) |
|----------------------------|---------------|--|---|
| Zvir | 0,59 | 0 | 1 |
| bunar 2 Martinšćica | 0,50 | 0 | 0 |
| Perilo | 0,64 | 0 | 0 |
| Dobra | 0,4 | 0 | 1 |
| Dobrica | 0,37 | 0 | 0 |

Analiza kroskorelacijske funkcije između količine oborine i reziduala $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti podzemne vode preostalih nakon uklanjanja odgovarajućih regresijskih i ARIMA modela (Slika 4.3.32 i Slika 4.3.33) pokazala je da Zvir, Perilo i Martinšćica imaju usporedivo jaku reakciju na ulaznu oborinu koja je jača od reakcije Dobre i Dobrice (Tablica 4.3.7). Koeficijenti kroskorelacije dani su u Prilogu V (Slike 7.5.3-7.5.7). Jačina reakcije može se ponovo interpretirati u razlikom u stupnju okršnosti sustava: jače okršeni sustav omogućuje veću infiltraciju oborine, a time i jaču reakciju podzemnih voda. Svi izvori imaju maksimalan koeficijent kroskorelacije za vremenski odmak od 0 tjedana što znači da je reakcija na ulaznu oborinu svih izvora vrlo brza, odnosno manja od 7 dana. Ta reakcija je kratka i za niti jedan izvor ne traje duže od 14 dana (Tablica 4.3.7). Ovako brza i kratka reakcija izvora i bunara na ulaznu oborinu potvrđuje opravdanost čestih (tjednih) uzorkovanja podzemne vode. Drugim riječima, ona ukazuje na to da sezonska ili mjesečna uzorkovanja podzemnih voda u kršu, a koja su karakteristična za do sada provedena izotopna istraživanja na području Hrvatske, nisu dovoljna za dobivanje pouzdanih informacija o dinamici podzemnih voda.



Slika 4.3.32. Kroskorelacijske funkcije vremenskih nizova reziduala $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Zvira i bunara 2 u Martinšćici s tjeđnom količinom oborine na klimatološkoj postaji Klana

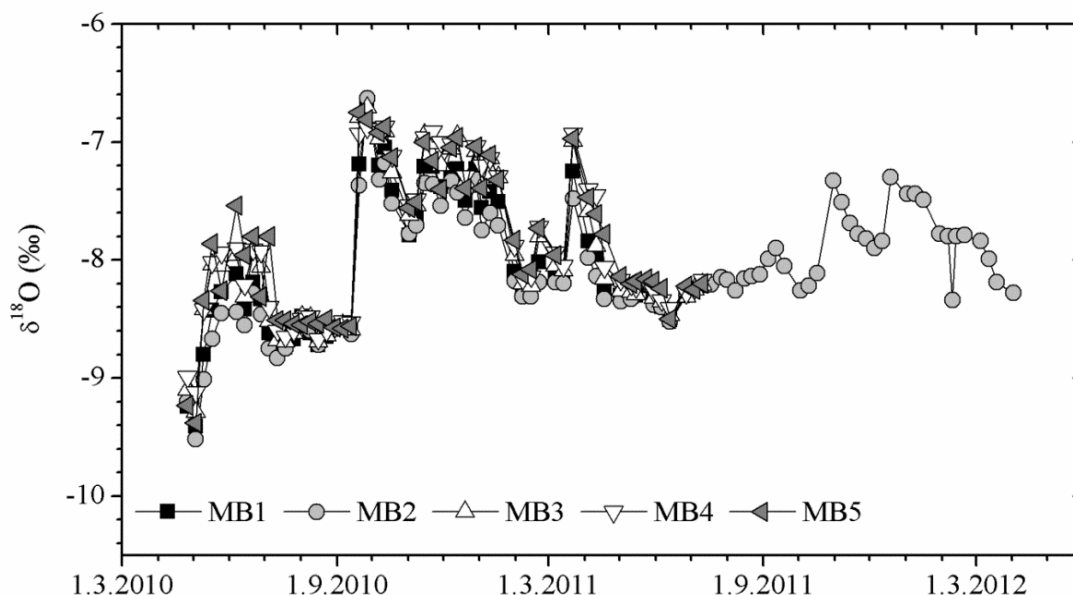


Slika 4.3.33. Kroskorelacijske funkcije vremenskih nizova reziduala $\delta^{18}\text{O}$ Perila, Dobre i Dobrice s tjeđnom količinom oborine na meteorološkoj postaji Kukuljanovo

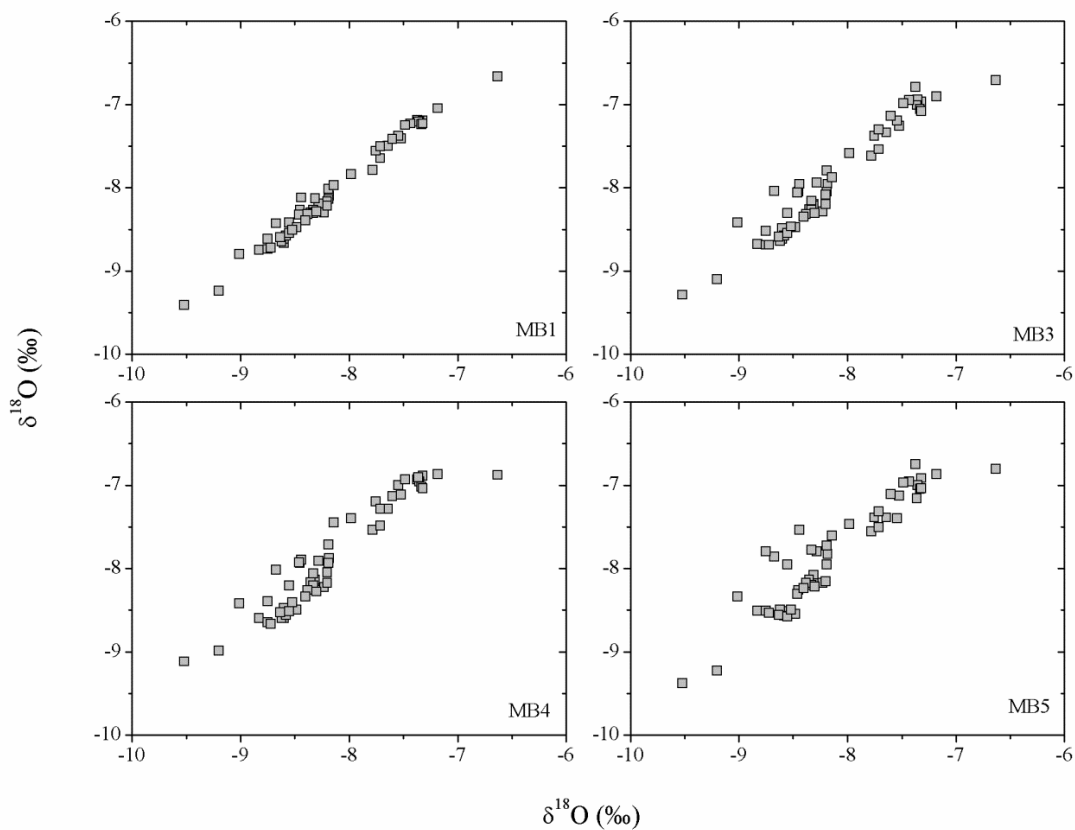
4.3.5. Bunari u Martinšćici

Uz bunar 2, u periodu od travnja 2010. do srpnja 2011. godine tjedna uzorkovanja su obavljena i na preostala četiri bunara u Martinšćici (MB1, MB3, MB4 i MB5). Vremenski nizovi $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode na svim bunarima pokazuju vrlo slično ponašanje (Slika 4.3.34).

Korelacijski dijagrami između $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode bunara 2 i ostalih bunara pokazuju da između njih postoji vrlo jaka veza (Slika 4.3.35). Najbolje slaganje jest ono između bunara 1 i 2, a prema parametrima linearne regresije možemo reći da se u njima nalazi ista voda (Tablica 4.3.8). Kako se povećava udaljenost između bunara 2 i ostalih bunara tako je slaganje sve slabije, iako vrijednost koeficijenta korelacije nikada ne pada ispod 0,9. Najslabije slaganje je s bunarom 5 koji je i najudaljeniji od bunara 2. Bunar 5 nije uključen u vodoopskrbni sustav zbog bakteriološkog onečišćenja koje je najvjerojatnije posljedica loše kanalizacijske mreže naselja Vežica koje je smješteno neposredno iznad Martinšćice. Voda bunara 2 je, s druge strane, potpuno zdravstveno ispravna, i upravo je on od svih bunara najviše uključen u vodoopskrbu. Zbog toga, ali i zbog jake veze s izotopnim sastavom ostalih bunara, je jedino na bunaru 2 uzorkovanje nastavljeno do travnja 2012.



Slika 4.3.34. Vremenski nizovi $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode bunara u Martinšćici.



Slika 4.3.35. Korelacijski dijagrami $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode bunara 2 (MB2) s $\delta^{18}\text{O}$ vrijednostima ostalih bunara u Martinšćici (MB1, MB3, MB4, MB5).

Tablica 4.3.8. Parametri linearne regresije $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode bunara 2 s $\delta^{18}\text{O}$ vrijednostima ostalih bunara u Martinšćici.

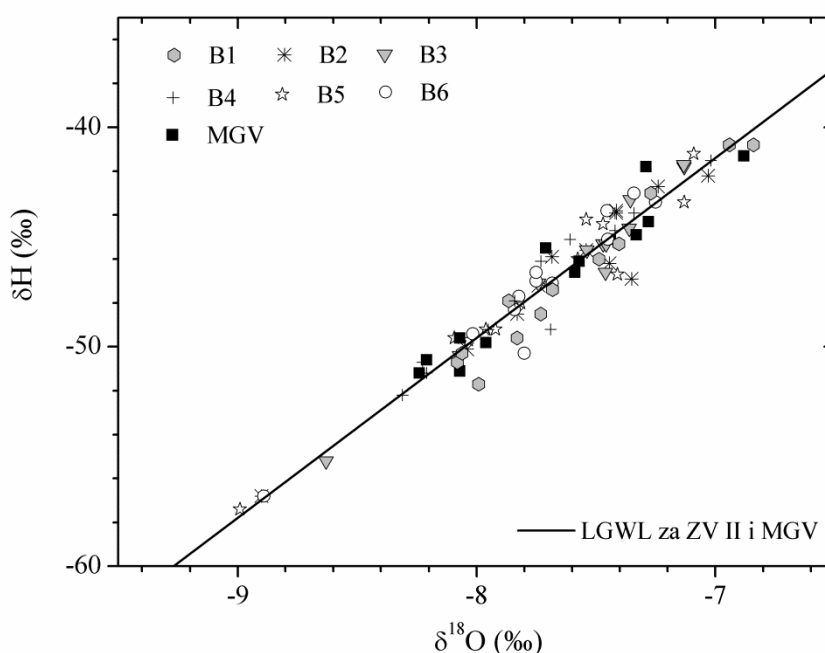
| | koeficijent smjera | odsječak na ordinatnoj osi (‰) | r | p |
|------------|-----------------------|-----------------------------------|------|-----------|
| MB1 | $1,04 \pm 0,02$ | $0,40 \pm 0,16$ | 0,99 | $< 0,001$ |
| MB3 | $1,09 \pm 0,04$ | $0,95 \pm 0,34$ | 0,96 | $< 0,001$ |
| MB4 | $1,05 \pm 0,05$ | $0,70 \pm 0,41$ | 0,94 | $< 0,001$ |
| MB5 | $1,01 \pm 0,05$ | $0,44 \pm 0,46$ | 0,93 | $< 0,001$ |

4.3.6. Bunari galerije Zvir II i Marganovo

U razdoblju od svibnja 2010. do ožujka 2012. uzorkovano je i šest bunara kaptažne galeriji Zvir II (ZV II B1-B6) te izvor Marganovo (MGV). Budući da navedeni bunari i izvor nisu uključeni u vodoopskrbni sustav⁷, na njima se ne provodi redovita analiza vode te nije bilo moguće obavljati uzorkovanja u tjednim intervalima kao kod ostalih izvora i bunara uključenih u istraživanje. Zbog toga se interpretacija dobivenih vrijednosti za bunare kaptažne galerije Zvir II i izvor Marganovo temelji i na saznanjima dobivenim iz interpretacije podataka za izvore koji su redovito uzorkovani.

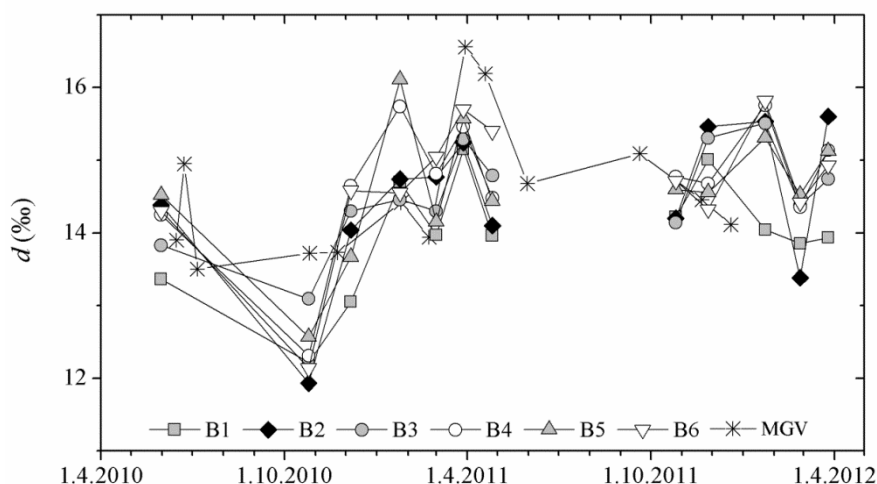
Korelacijski dijagram izotopnih vrijednosti uzoraka bunara kaptažne galerije i izvora Marganovo prikazan je na Slici 4.3.36. Vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ su izvrsno povezane ($r=0,97$, $p<0,001$), a jednadžba pravca regresije, odnosno odgovarajuća linija podzemne vode glasi (LGWL za ZV II i MGV):

$$\delta\text{H}=(8,2\pm0,2)\cdot\delta^{18}\text{O}+(16,0\pm1,7)\text{‰} \quad (R^2=0,94) \quad (4.3.4)$$



Slika 4.3.36. Korelacijski dijagram izotopnih vrijednosti uzoraka bunara B1-B6 kaptažne galerije Zvir II i izvora Marganovo (MGV) s pripadajućom linijom lokalne podzemne vode (LGWL za ZV II i MGV).

⁷ Iako je osnovni razlog izgradnje kaptažne galerije Zvir II bilo stvaranje strateških zaliha vode za grad Rijeku, galerija je rijetko uključena u vodoopskrbni sustav zbog toga što je 1980-tih bunar B4 onečišćen mazutom iz gradske toplane koja je smještena iznad galerije.



Slika 4.3.37. Vremenski nizovi suviška deuterija vode bunara kaptažne galerije Zvir II i izvora Marganovo.

Vrijednosti izotopnog sastava podzemne vode bunara kaptažne galerije Zvir II i izvorišta Marganovo nalaze se u intervalu od -57,4 ‰ do -40,8 ‰ za $\delta^2\text{H}$, a za $\delta^{18}\text{O}$ u intervalu od -8,99 ‰ do -6,84 ‰. Najnegativnije vrijednosti, koje se ističu i na korelacijskom dijagramu (Slika 4.3.36), izmjerene su u uzorcima vode bunara B2-B6 prikupljenih na početku istraživanja.

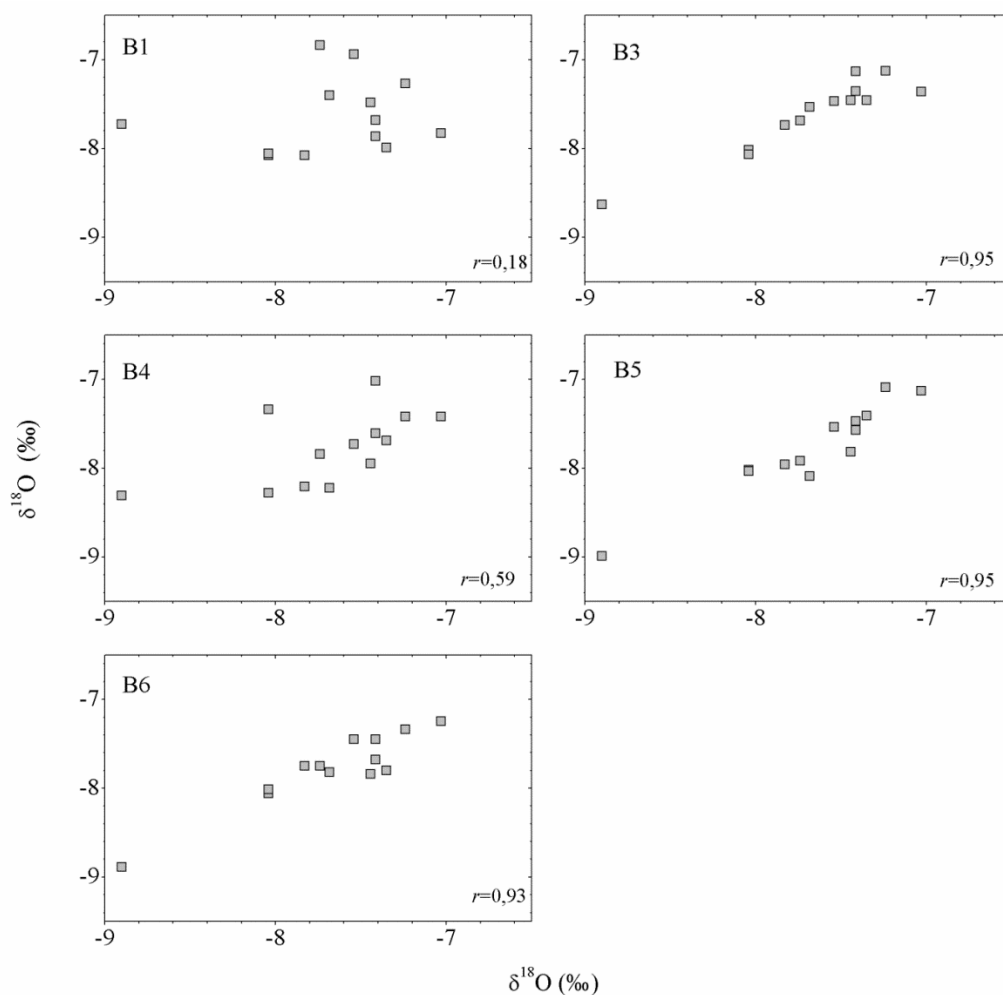
Vrijednosti suviška deuterija nalaze se u rasponu od 12,1 ‰ do 16,7 ‰ (Slika 4.3.37) što pokazuje da su podzemne vode miješanog podrijetla: potječu i od oborine s Atlantskog oceana kao i one čije su zračne mase formirane iznad Mediterana. Međutim, kako je većina vrijednosti iznad 14 ‰ zaključuje se da je ipak prisutna dominacija vode koja potječe od mediteranskih zračnih masa, odnosno da se i u ovom slučaju podzemne vode dominantno prihranjuju zimskom oborinom.

Zbog vrlo visokog koeficijenta korelacije između $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ daljnja analiza ograničena je na $\delta^{18}\text{O}$. Kako se Zvir, najvažniji stalni izvor ovog područja, nalazi u neposrednoj blizini kaptažne galerije Zvir II i izvora Marganovo, u analizu su uključeni i uzorci tog izvora, ali samo oni prikupljeni u tjednima koji odgovaraju uzorkovanjima na galeriji i Marganovu. Uzorci su podijeljeni u tri grupe: prvoj pripadaju bunari B2, B3, B5 i B6, u drugoj grupi se nalaze B1 i B4, dok su u trećoj izvori Zvir i Marganovo (Slika 4.3.40). Ovakvo grupiranje nametnulo se nakon analize korelacijskih dijagrama i regresijske analize $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti voda bunara B2 i ostalih bunara (Slika 4.3.38, Tablica 4.3.9) te analize

korelacijskih dijagrama i regresijske analize $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode izvora Zvir s vrijednostima vode bunara B1, B2 i B4 te izvora Marganovo (Slika 4.3.39, Tablica 4.3.10).

Tablica 4.3.9. Parametri linearne regresijske analize $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode bunara B2 i ostalih bunara kaptažne galerije Zvir II.

| | koeficijent smjera | odsječak na ordinatnoj osi (‰) | r | p |
|-----------|--------------------|--------------------------------|------|--------|
| B1 | $0,2 \pm 0,3$ | $-6,0 \pm 2,0$ | 0,18 | 0,56 |
| B3 | $0,8 \pm 0,1$ | $-1,2 \pm 0,7$ | 0,95 | <0,001 |
| B4 | $0,5 \pm 0,2$ | $-4,0 \pm 2,0$ | 0,59 | 0,04 |
| B5 | $1,0 \pm 0,1$ | $-0,1 \pm 0,7$ | 0,95 | <0,001 |
| B6 | $0,8 \pm 0,1$ | $-1,5 \pm 0,7$ | 0,93 | <0,001 |

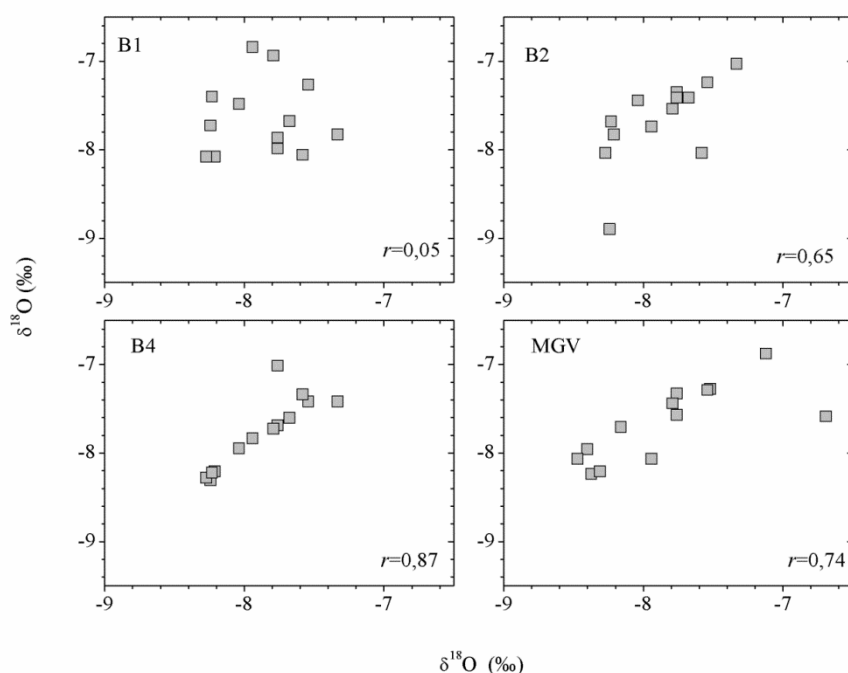


Slika 4.3.38. Korelacijski dijagrami $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti uzoraka vode bunara B2 i ostalih bunara kaptažne galerije Zvir II.

Koeficijent smjera pravca regresije blizak 1, mali odsječak na osi ordinata te vrlo visok koeficijent korelacije ukazuju na to da voda u bunarima B2, B3, B5 i B6 ima vrlo sličan izotopni sastav. Između izotopnih sastava vode bunara B2 i B4 postoji umjerena veza, dok korelacija između izotopnih vrijednosti vode bunara B1 i B2 nije statistički značajna (Tablica 4.3.9).

Tablica 4.3.10. Parametri linearne regresijske analize između vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ vode Zvira i bunara B1, B2 i B4 kaptažne galerije Zvir II te izvora Marganovo.

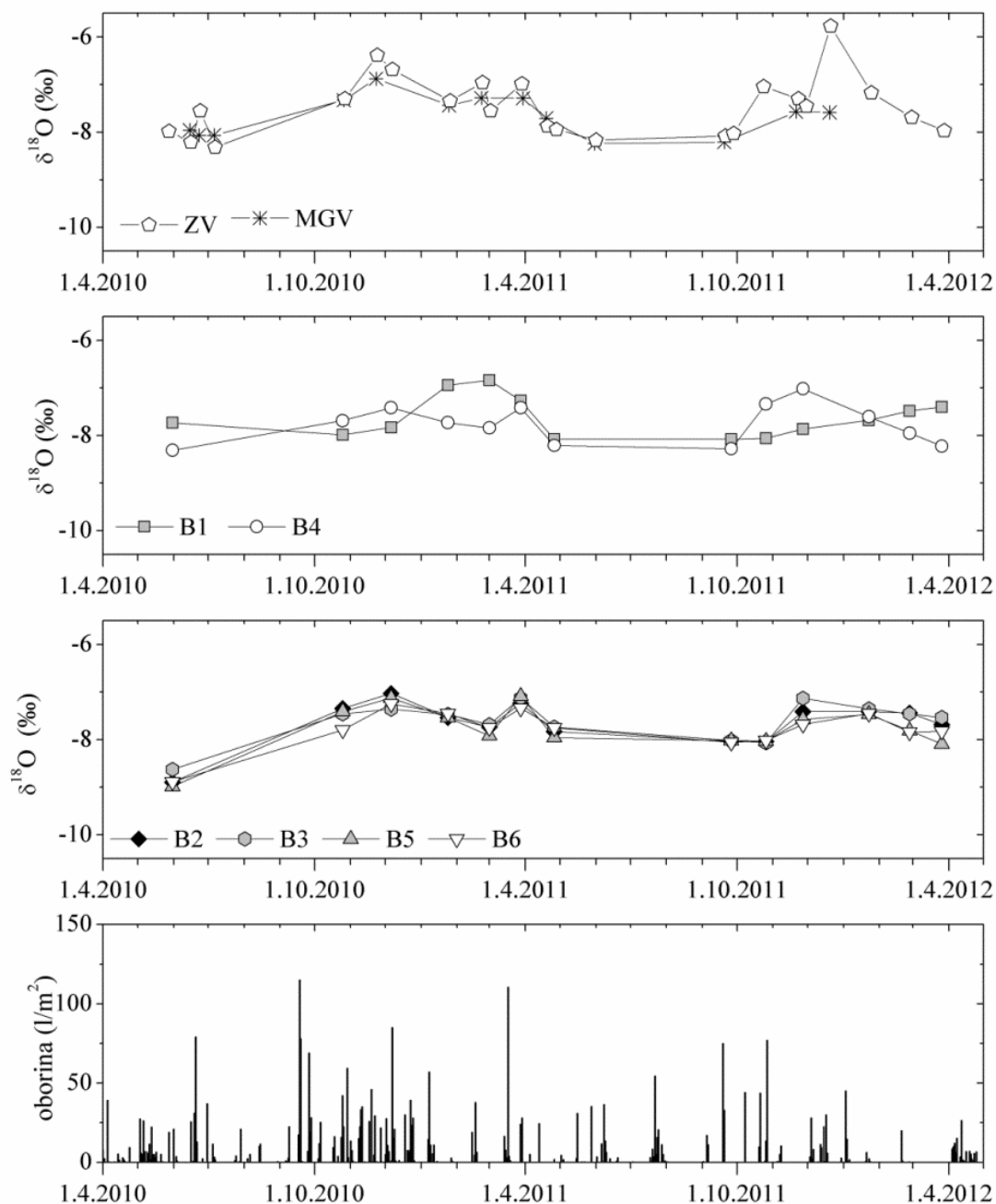
| | koeficijent smjera | odsječak na ordinatnoj osi (‰) | r | p |
|------------|--------------------|--------------------------------|------|--------|
| B1 | $0,1 \pm 0,4$ | -7 ± 3 | 0,05 | 0,87 |
| B2 | $1,0 \pm 0,4$ | 0 ± 3 | 0,65 | 0,02 |
| B4 | $1,2 \pm 0,2$ | 1 ± 1 | 0,87 | <0,001 |
| MGV | $0,6 \pm 0,2$ | -3 ± 1 | 0,74 | 0,004 |



Slika 4.3.39. Korelacijski dijagrami $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti uzoraka vode Zvira i bunara B1, B2 i B4 kaptažne galerije Zvir II te izvora Marganovo.

Analiza koja je uključivala uzorke vode Zvira pokazala je da je korelacija $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode Zvira i B4 vrlo visoka, s koeficijentom smjera vrlo blizu 1 i malim odsječkom na ordinati (Tablica 4.3.10) što govori o velikoj vjerojatnosti da se radi o istoj vodi

ili vodi koja potječe s istog područja prihranjivanja. $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode Zvira su umjereno korelirane s vrijednostima vode bunara B2 i izvora MGV, dok s vrijednostima bunara B1 nisu korelirane (Tablica 4.3.10). Korelacija između Marganova i bunara kaptažne galerije nije bila moguća zbog različite dinamike prikupljanja uzoraka na izvoru i u kaptaži.



Slika 4.3.40. Vremenski nizovi $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode uzorkovane u kaptažnoj galeriji Zvir II te na izvorima Zvir i Marganovo. Dnevna količina oborine na meteorološkoj postaji Kukuljanovo prikazana je za usporedbu.

Kada se promotre vremenske promjene $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode bunara, može se vidjeti da su se najnegativnije vrijednosti za prvu grupu bunara (B2, B3, B5 i B6) i bunar B4 javile na samom početku uzorkovanja (Slika 4.3.40). Tako osiromašeni uzorci mogu se objasniti dominantnim prihranjivanjem otopljenim snijegom.

Opažene delta vrijednosti uzoraka prikupljenih u listopadu 2010., za vrijeme kišne sezone, su pozitivnije od uzoraka prikupljenih u svibnju 2010., a uzroci iz prosinca 2010. imaju još pozitivnije vrijednosti (Slika 4.3.40). Ti pozitivni pomaci poklapaju se s razdobljima intenzivnih kiša što ukazuje na prisutnost novoinfiltrirane vode u podzemlju. Sljedeći pozitivni skok uslijedio je nakon kišnog događaja u ožujku 2011. U zimskoj sezoni 2011.-2012., δ vrijednosti kisika su bile nešto više od onih u ljetnoj sezoni koja joj je prethodila. Takvo ponašanje izotopnog sastava na bunarima B2, B3, B5 i B6 može se objasniti brзом infiltracijom oborine u hladnoj sezoni te pražnjenjem vodnih rezervi u sušnim razdobljima.

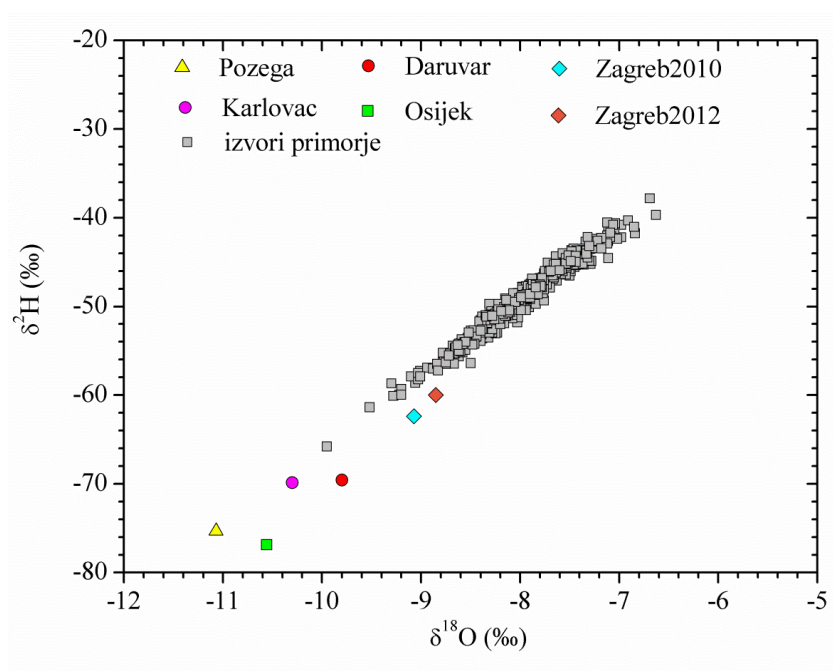
Vremenske promjene $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode bunara B4 vrlo su slične upravo opisanim promjenama s razlikama u drugom dijelu 2011. godine. Promjene izotopnog sastava Zvira i Marganova također su vrlo slične ponašanju izotopnog sastava opaženog na bunarima prve grupe.

Promjene $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti na bunaru B1 se razlikuju od opisanog ponašanja ostalih bunara: na početku uzorkovanja vrijednosti su bile pozitivnije nego na ostalim bunarima, a zatim, dok su se ostale vrijednosti počele pomicati prema pozitivnijima, izotopni sastav bunara B1 je postajao sve osiromašeniji težim izotopom.

Za daljnja izotopna istraživanja kaptažne galerije Zvir II dovoljno bi bilo uzorkovati bunare B1, B2 i B4: bunar B1 zbog toga što njegov izotopni sastav vode nije koreliran ni s izotopnim sastavom vode ostalih bunara niti s izotopnim sastavom vode Zvira, a bunar B2 kao predstavnika bunara B3, B5 i B6. Na izotopne vrijednosti bunara B4 treba obratiti posebnu pažnju, ne samo zbog onečišćenja bunara mineralnim uljima, već i zbog mogućnosti postojanja hidrauličke povezanosti ovog bunara i Zvira, na što ukazuju parametri linearne regresije izotopnog sastava njihovih voda (Tablica 4.3.10).

4.4. Pitka voda kontinentalnog dijela Hrvatske

U skladu s rezultatima provedenog istraživanja može se očekivati da su $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti pitkih voda koje se distribuiraju vodoopskrbnim sustavima kontinentalne Hrvatske negativnije u odnosu na vrijednosti u podzemnoj vodi izvora uključenih u javnu vodoopskrbu grada Rijeke i okolice (Slika 4.4.1). Najpozitivnije vrijednosti pitke vode kontinentalnog dijela Hrvatske prikupljene su u Zagrebu i po vrijednosti su bliske najnegativnijim vrijednostima na primorskim izvorima zabilježenim u periodu istraživanja. Ako se pretpostavi oborinsko podrijetlo podzemne vode koja se koristi u vodoopskrbi kontinentalne Hrvatske, negativnije vrijednosti te vode mogu se objasniti time da je za hladnije, kontinentalne krajeve karakteristična oborina negativnijih δ vrijednosti u odnosu na oborinu u priobalju (tzv. kontinentalni učinak, Clark i Fritz, 1997).



Slika 4.4.1. Izotopne vrijednosti pitkih voda Hrvatskog primorja i kontinentalne Hrvatske.

Za konkretnije zaključke o utjecaju putovanja iz riječkog područja u područje kontinentalne Hrvatske na baznu razinu izotopa u organizmu ispitanika kod kojih se primjenjuje metoda dvostruko obilježene vode, trebalo bi provesti detaljnije istraživanje δ vrijednosti pitkih voda kontinentalne Hrvatske, koje bi vremenski obuhvatilo barem jednu hidrološku godinu.

5. ZAKLJUČCI

U radu je metodom masene spektrometrije izotopnih omjera proučavan izotopni sastav ($\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$) izvorske vode i oborine na širem riječkom području. Istraživanje je uključivalo kontinuirana i povremena uzorkovanja. U kontinuirana (tjedna) uzorkovanja u trajanju od dvije godine bili su uključeni izvori dva najvažnija sliva Kvarnerskog zaljeva: Izvor Rječine, Zvir i bunar 2 u Martinšćici iz sliva Izvora Rječine, Zvira i Martinšćice te Perilo, Dobra i Dobrica iz sliva priobalnih izvora u Bakarskom zaljevu. Ostali bunari u Martinšćici bili su uzorkovani u jednogodišnjem razdoblju. Povremena uzorkovanja obavljena su na bunarima kaptažne galerije Zvir II i na izvoru Marganovo. Za mjesečno prikupljanje oborine korištena je mreža od šest kišomjera koji su raspoređeni po pretpostavljenom području prihranjivanja proučavanog vodonosnika. Uz mjesečno uzorkovanje, na jednoj lokaciji je provedeno i dnevno uzorkovanje oborine, a na nekoliko lokacija je obavljeno i uzorkovanje snijega. Za potrebe istraživanja ukupno je prikupljeno 889 uzoraka podzemne vode, 159 uzoraka kišnice i 10 uzoraka snijega. Period istraživanja obuhvatio je vrlo različite hidrološke prilike: od ekstremno kišovitih razdoblja do suša. Za potrebe usporedbe izotopnog sastava vode koja se konzumira u ostalim krajevima Hrvatske, prikupljeno je i šest uzoraka pitke vode kontinentalnog dijela Hrvatske.

Provedeno istraživanje je potvrdilo postavljene hipoteze:

- a) *postojanje ovisnosti između vrijednosti $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ u oborini i podzemnoj vodi* – potvrđeno je time što se izotopne vrijednosti uzoraka prikupljenih na izvorištima grupiraju na lokalnoj liniji meteorske vode;
- b) *postojanje ovisnosti $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ u oborini i nadmorske visine na području prihranjivanja izvora* – utvrđeno je postojanje visinskog gradijenta koji za $\delta^{18}\text{O}$ iznosi -0,14 ‰/ 100 m, a za $\delta^2\text{H}$ -0,9 ‰/100 m;
- c) *različite $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti podzemnih voda u različitim dijelovima hidrološke godine* – potvrđene su modeliranjem Gaussove mješavine i regresijskom analizom; i
- d) *različite $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti pitke vode primorskog i kontinentalnog dijela Hrvatske* - u kontinentalnom dijelu Hrvatske se javljaju negativnije $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti u pitkoj vodi u odnosu na vrijednosti u Hrvatskom primorju.

Analiza vremenskih nizova $\delta^{18}\text{O}$ podzemne vode i oborine prikupljenih na širem riječkom području dovela je do sljedećih zaključaka:

A) Oborina i tjedna uzorkovanja na Izvoru Rječine, Zviru, bunaru 2 u Martinšćici, Perilu, Dobri i Dobrici

- dominantno prihranjivanje podzemnih voda zimskom oborinom mediteranskog podrijetla
- u promatranom razdoblju uočen je slab visinski učinak na izotopni sastav oborine koji može biti posljedica intenzivnog miješanja klima priobalnog područja i planinskog zaleđa
- u izotopnom sastavu podzemne vode javljaju se sezonske oscilacije koje ovise o režimu padanja oborine i hidrološkoj sezoni:
 - u zimskom dijelu hidrološke godine, kada je vegetacija u fazi mirovanja i kada je zbog niskih temperatura evapotranspiracija smanjena, reakcija vodonosnika na oborinske ulaze je brza i intenzivna što se očituje u naglim i jakim pomacima izotopnih vrijednosti podzemne vode prema pozitivnijim vrijednostima
 - u sušnim razdobljima, koja su naročito izražena u ljetnim mjesecima, se iz porozne matrice krškog vodonosnika cijede vodne zalihe koje su se punile zimskom oborinom
- dualna priroda izotopnog sastava podzemne vode potvrđena je analizom gustoća vjerojatnosti $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti, dobivenih metodom modeliranja Gaussove mješavine:
 - u jednoj hidrološkoj godini se kod svih izvora (izuzev Dobrice) jasno razdvajaju komponenta baznog toka i komponenta brzo infiltrirane oborine, pri čemu je komponenta baznoga toka dominantna kod svih izvora
 - izotopni sastav baznih komponenti ukazuje na to da izvori koji pripadaju slivu Izvora Rječine, Zvira i Martinšćice dijele vodne zalihe ili se prihranjuju s približno jednakih nadmorskih visina
 - izotopni sastav baznih komponenti ukazuje na to da izvori koji pripadaju slivu bakarskih izvora dijele vodne zalihe ili se prihranjuju s približno jednakih nadmorskih visina

- kada se gledaju gustoće vjerojatnosti za čitavo razdoblje istraživanja jedino se kod Zvira i dalje razdvajaju dvije komponente što ukazuje na veću okršenost njegova zaleđa u odnosu na zaleđa ostalih izvora
- analiza autokorelacijskih funkcija ukazuje na veću okršenost zaleđa Zvira u odnosu na bunar 2 u Martinšćici
- analiza autokorelacijskih funkcija ukazuje na veću okršenost zaleđa Perila u odnosu na zaleđa Dobre i Dobrice
- regresijskom analizom izotopnih vrijednosti utvrđene su sezonske oscilacije u vremenskim nizovima čime je na još jedan način potvrđena dualna priroda vodonosnika
- iz srednjih vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ podzemne vode u sušnim razdobljima 2010. i 2011. godine može se zaključiti da izvori koji pripadaju slivu Izvora Rječine, Zvira i Martinšćice imaju višu srednju nadmorsku visinu prihranjivanja od bakarskih izvora
- negativnije srednje $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode svih izvora u sušnom razdoblju 2010. godine u odnosu na sušno razdoblje 2011. godine ukazuju da je vrijeme zadržavanja vode u podzemlju kratko (manje od godinu dana)
- Box-Jenkins modeliranje pokazalo je da se izotopne vrijednosti vode izvora najbolje opisuju AR(1) procesom, dok je za izotopne vrijednosti vode bunara 2 u Martinšćici najbolji AR(2) model
- Reziduali preostali nakon uklanjanja linearnog i sezonalnog trenda te odgovarajućih AR modela iz vremenskih nizova $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti uzoraka vode prikupljenih na izvorištima, ukazuju na veliku okršenost zaleđa Zvira i Perila, i malu okršenost zaleđa Dobre i Dobrice
- taj zaključak potvrđen je i analizom kroskorelacijske funkcije $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti reziduala podzemne vode (preostalih nakon ARIMA modeliranja) s količinom oborine: Zvir ima jaču reakciju na ulaznu oborinu u odnosu na bunar 2 u Martinšćici, a Perilo ima jaču reakciju na oborinu u odnosu na Dobru i Dobricu
- brza i kratka reakcija izvora i bunara na ulaznu oborinu potvrdila je opravdanost čestih (tjednih) uzorkovanja podzemne vode
- veća okršenost zaleđa Zvira i Perila potvrđena je i analizom reakcija izvora na kišni događaj u ožujku 2011. godine

B) Bunari u Martinšćici, bunari kaptažne galerije Zvir II i Marganovo

- vremenski nizovi $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode u bunarima u Martinšćici pokazuju vrlo slično ponašanje koje je potvrđeno linearnom regresijskom analizom
- zaključak izotopne analize bunara kaptažne galerije Zvir II i izvora Marganovo jest da se oni također dominantno prihranjuju zimskom oborinom
- postoje naznake da voda na Marganovu i u bunarima B2-B6 djelomično potječe iz sliva kojem pripada izvor Zvir
- zanemariva korelacija $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti vode bunara B1 s vrijednostima ostalih bunara i izvora Zvir pokazuje da se taj bunar prihranjuje s drugog područja ili je pod utjecajem drukčijih hidrodinamičkih uvjeta

C) smjernice za utemeljenje metode dvostruko obilježene vode na riječkom području:

- u sušnom razdoblju izotopni sastav pitke vode riječkog područje je stabilan
- u kišnom razdoblju mogući su skokovi izotopnog sastava pitke vode prema pozitivnijim vrijednostima
- ako ispitanici za vrijeme provođenja metode putuju u kontinentalni dio Hrvatske za očekivati je pomake prema negativnijim vrijednostima u baznoj razini izotopa

KONCEPTUALNI MODEL VODONOSNIKA

1. Dominantno prihranjivanje zimskom oborinom
2. Izotopni sastav vode na izvorištima potvrđuje dvokomponentni model vodonosnika: u zimi na izvorištima istječe voda koja je mješavina baznog toka i brzo infiltrirane oborine koja do izvorišta dolazi putem širokih kanala, dok se u sušnim razdobljima prazne vodne zalihe iz porozne matrice vodonosnika, koje se na izvorištima javljaju u vidu baznog toka
3. Bazni tok je dominantna komponenta vode na izvorima
4. Sliv Izvora Rječine, Zvira i Martinšćice:
 - a) izvori koji pripadaju ovom slivu imaju zajedničke vodne zalihe.
 - b) zaleđe Zvira je najokršnije od svih promatranih izvora ovog sliva, što taj izvor čini najosjetljivijim na potencijalna onečišćenja
5. Sliv priobalnih izvora u Bakarskom zaljevu:

- a) izvori koji pripadaju slivu imaju zajedničke vodne zalihe
- b) zaleđe Perila je najokršenije od svih promatranih izvora ovog sliva, što taj izvor čini najosjetljivijim na potencijalna onečišćenja

DALJNJE ISTRAŽIVANJE

Za daljnje istraživanje nužno je uspostaviti mjerenje protoka na izvorima i razine vode u bunarima. To će omogućiti usporedbu rezultata izotopnih mjerenja s rezultatima standardnih hidroloških analiza. Za dobivanje detaljnijih informacija o utjecaju oborine na izotopni sastav podzemne vode, tjedna uzorkovanja podzemne vode trebaju biti usklađena s tjednim uzorkovanjem oborine. U daljnjem istraživanju izvora pitke vode šireg riječkog područja veću pozornost treba usmjeriti na uzorkovanje snijega u planinskom zaleđu (Platak, Obruč, Gumance, Snežnik) te treba provesti detaljnija uzorkovanja proljetnog topljenja snijega.

Korak dalje u istraživanju predstavlja kratkotrajno prikupljanje podataka, odnosno uzorkovanje pojedinih olujnih događaja na dnevnoj bazi, a koje uključuje opažanja vezana uz oborinske ulaze i ona vezana uz promjene u pražnjenju vodonosnika (uzorkovanje na izvorima). Rezultati takvog istraživanja doprinijet će boljem razumijevanju procesa pohranjivanja vode u krškom vodonosniku.

Za dobivanje dodatnih informacija o utjecaju promjene izvora pitke vode na baznu razinu izotopa u organizmu osoba kod kojih se primjenjuje metoda dvostruko obilježene vode, a do kojeg bi došlo zbog putovanja ispitanika iz riječkog područja u područje kontinentalne Hrvatske, treba provesti istraživanje 8 vrijednosti pitkih voda kontinentalne Hrvatske koje bi uključivalo česta uzorkovanja (tjedna) i vremenski bi obuhvatilo barem jednu hidrološku godinu.

6. LITERATURA

Abrams, S.A., Wong, W.W. (Ur), 2003. *Stable Isotopes in Human Nutrition Laboratory Methods and Research Applications*, CABI Publishing.

Andreo, B., Liñán, C., Carrasco, F., Jimenez de Cisneros, C., Caballero, E., Mudry, J., 2004. Influence of rainfall quantity on the isotopic composition (^{18}O and ^2H) of water in mountainous areas. Application for groundwater research in the Yunquera-Nieves karst aquifers (S Spain). *Applied Geochemistry* 19, 561-574.

Angelini, P., 1997. Correlation and spectral analysis of two hydrogeological systems in central Italy. *Hydrol. Sci. J.* 42, 425-438.

Araguas- Araguas, L., Froehlich, K., Rozanski, K., 2000. Deuterium and oxygen-18 isotope composition of precipitation and atmospheric moisture. *Hydrol. Process* 14, 1341-1355.

Atkinson, T.C., 1977. Diffuse flow and conduit flow in limestone terrain in the Mendip Hills, Somerset (Great Britain). *Jour. Hydrology* 35, 93-110.

Ažman, J., Frković, V., Bilić-Zulle, L., Petrovečki, M., 2006, Korelacija i regresija, *Acta Medica Croatica* 60, 81-91.

Babinka, S., 2007. Multi-Tracer Study of Karst Waters and Lake Sediments in Croatia and Bosnia-Herzegovina: Plitvice Lakes National Park and Bihać area, doktorska disertacija, <http://hss.ulb.uni-bonn.de/2007/1185/1185.pdf>, pristupljeno: rujan 2013.

Bailly-Comte, V., Martin, J.B., Screaton, E.J., 2011. Time variant cross correlation to assess residence time of water and implication for hydraulics of a sink-rise karst system, *Water Resour. Res.*, 47, W05547.

Barbieri, M., Boschetti, T., Pettita, M., Tallini, M., 2005. Stable isotope (^2H , ^{18}O and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) and hydrochemistry monitoring for groundwater hydrodynamics analysis in a karst aquifer (Gran Sasso, Central Italy). *Appl. Geochem.* 20, 2063-2081.

Benac, Č., Rubinić, J., Ožanić, N., 2003. The Origine and Evolution of Coastal and Submarine Springs in Bakar bay, *Acta Carsologica* 32 (1), 157-171.

Benavente, J., Pulido Bosch, A., Mangin, A., 1985. Application of correlation and spectral procedures to the study of discharge in a karstic system (Eastern Spain). In: *Karst Water Resources, Proceedings of the Ankara - Antalya Symposium*, IAHS Publ.no. 161, 67-75.

Biondić, B., 1973. Hidrogeologija područja između Risnjaka i Rijeke, magistarski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

- Biondić, B., Goatti, V., Valić, Ž., 1978. Hidrološka istraživanja u slivu izvora Rječine, Grobničkog polja, Zvira i Martinšćice, Zbornik radova Simpozija o istraživanju, eksploatiranju i gospodarenju podzemnim vodama, Zagreb, 61B-69B.
- Biondić, B., Dukarić, F., Kuhta, M., Biondić, R., 1997. Hydrogeological Exploration of the Rječina River Spring in the Dinaric Karst, *Geol.Croat.*, 50/2, 279-288.
- Biondić, B., Biondić, R., Dukarić, F., 1998. Protection of karst aquifers in the Dinarides in Croatia, *Environmental Geology* 34 (4), 309-319.
- Biondić, B., 2000. Karst groundwater protection: the case of the Rijeka region, Croatia, *Acta carsologica* 29/1, 2, 33-46.
- Biondić, B., Prestor, J., Biondić, R., Lapanje, A., Kapelj, S., Janža, M., Rikanović, R., Urbanc, J., Singer, D., 2002. Obmejni vodonosnici med Slovenijo in Hrvaško – Območje med Kvarnerskim in Tržaškim zalivom, *Geologija* 45/2, 311-318.
- Bonacci, O., 1987. *Karst Hydrology*. Springer- Verlag, Berlin.
- Bonacci, O., 2001. Monthly and annual effective infiltration coefficients in Dinaric karst; example of the Gradole karst spring catchment. *Hydrological Sciences Journal = Journal des Sciences Hydrologiques* 46(2), 287-299.
- Box, G. E. P., Jenkins, G. M., Reinsel, G. C., 2008. *Time Series Analysis: Forecasting and Control*, 4th edition, John Wiley and Sons.
- Bradley, D. P., Kulstad, R., Racine, N., Shenker, Y., Meredith, M., & Schoeller, D. A., 2012. Alterations in energy balance following exenatide administration. *Applied Physiology, Nutrition, and Metabolism*, 37(5), 893-899.
- Brand, W.A., 1996. High Precision Isotope Ratio Monitoring Techniques in Mass Spectrometry, *Journal of Mass Spectrometry* 31, 225-235.
- Brand, W. A., 2004. Mass Spectrometer Hardware for Analyzing Stable Isotope Ratios. U: de Groot, P.A. (Ur.) *Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques Vol. 1*, Elsevier Science, 835-856.
- Brand, W.A., Coplen, T.B., 2012. Stable isotope deltas: tiny, yet robust signatures in nature. *Isotopes in Environmental and Health Studies* 48(3), 393-409.
- Brenna, J.T., Corso, T.N., Tobias, H.J., Caimi, R.J., 1997. High-precision continuous-flow isotope ratio mass spectrometry. *Mass Spectrom Rev.* 16(5), 227-58.
- Butte, N.F., Wong, W.W., Treuth, M.S., Ellis, K.J., O'Brian Smith, E., 2004. Energy requirements during pregnancy based on total energy expenditure and energy deposition. *Am J Clin Nutr.* 79(6):1078-1087.

- Calabro, M.A., 2011. Physical activity assessment under free-living conditions using pattern-recognition monitors, doktorska disertacija, <http://lib.dr.iastate.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=2993&context=etd>, pristupljeno: rujan 2013.
- Celle-Jeanton, H., Travi, Y., Blavoux, B., 2001. Isotopic typology of the precipitation in the Western Mediterranean Region at three different time scales. *Geophysical Research Letters* 28 (7), 1215–1218.
- Charideh, A., Rahman, A., 2007. Environmental isotopic and hydrochemical study of water in the karst aquifer and submarine springs of the Syrian coast. *Hydrogeology Journal*, 15(2), 351-364.
- Clark, I., Fritz, P., 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. CRC Press/Lewis Publishers, Boca Raton, SAD.
- Colton, T., 1974, *Statistics in Medicine*, Little Brown and Co., Boston.
- Craig, H., 1961. Isotope variations in meteoric waters. *Science* 133, 1702-1703.
- Cruz San Julian, J., Araguas, L., Rozanski, K., Cardenal, J., Hidalgo, M.C., Garcia Lopez, S., Martinez Garrido, J.C., Moral, F., Olias, M., 1992. Sources of precipitation over South-Eastern Spain and groundwater recharge. An isotopic study. *Tellus* 44B, 226–236.
- Darling, W.G., Bath, A.H., Gibson, J.J., Rozanski, K., 2005. *Isotopes in water. U: Isotopes in Palaeoenvironmental Research*, M.J. Leng (Ur.), Springer, Dordrecht, Nizozemska.
- Dansgaard, W., 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus* 16(4), 436-468.
- Dietermann, N., Weiler, M., 2013. Spatial distribution of stable water isotopes in alpine snow cover. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 17, 2657-2668.
- Dincer, T., 1985. Application of environmental isotope techniques in karst hydrology. U: *Karst Water Resources, Proceedings of the Ankara - Antalya Symposium*, IAHS Publ.no. 161, 523-532.
- DHMZ, 2013. Odstupanje od klimatskog prosjeka 1961-1990, http://klima.hr/ocjene_arhiva.html, pristupljeno: kolovoz 2013.
- Dukarić, F., 2002. Trasiranje podzemne vode i ispitivanje upojnosti estavele na primjeru akumulacije Zoretići, magistarski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

- Einsiedl, F., Maloszewski, P., Stichler, W., 2009. Multiple isotope approach to the determination of the natural attenuation potential of a high-alpine karst system. *Journal of Hydrology* 365, 113-121.
- Feng, X., Taylor, S., Renshaw, C.E., Kirchner, J.W., 2002. Isotopic evolution of snowmelt 1. A physically based one-dimensional model. *Water Resources Research*, 38(10), 35-1-35-8.
- Fraley, C., Raftery, A.E., Murphy, B., Scrucca, L., 2012. mclust Version 4 for R: Normal Mixture Modeling for Model-Based Clustering, Classification, and Density Estimation. <http://cran.r-project.org/web/packages/mclust/vignettes/mclust.pdf>, pristupljeno: srpanj 2013.
- Fritz, P., Fontes, J.Ch. (Ur.), 1980. Handbook of environmental isotope geochemistry. Elsevier Scientific Pub. Co.
- Gat, J.R., 2006. Some classical concepts of isotope hydrology. U: Aggarwal, P.K., Gat, J.R., Froehlich, K.F.O. (Ur.) *Isotopes in the water cycle: Past, present and future in a developing science*, Springer, 127-137.
- Gat, J. R., Carmi, I., 1970. Evolution of the isotopic composition of atmospheric waters in the Mediterranean Sea area. *Journal of Geophysical Research, Oceans and Atmospheres* 75 (15), 3039–3048.
- Gat, J.R., Carmi, I., 1987. Effect of climate changes on the precipitation patterns and isotopic composition of water in a climate transition zone: Case of the Eastern Mediterranean Sea area. U: Solomon, S.I., Beran, M., Hogg, W. (Ur.): *The influence of climate change and climatic variability on the hydrologic regime and water resources*, IAHS Publ. no. 168, 513-523.
- Gat, J.R., Klein, B., Kushnir, Y., Roether, W., Wernli, H., Yam, R., Shemesh, A., 2003. Isotope composition of air moisture over the Mediterranean Sea: an index of the air–sea interaction pattern, *Tellus* 55B, 953–965.
- Gajić-Čapka, M., Perčec Tadić, M., Patarčić, M., 2004. Digitalna godišnja oborinska karta Hrvatske. *Hrvatski meteorološki časopis* 38, 21-33.
- Geološki Zavod Slovenije, 2004. Raziskave mejnih vodonosnikov med Tržaškim in Kvarnerskim zalivom na območju Republike Slovenije, Ljubljana, izveštaj.
- Greene, E.A., 1997. Tracing Recharge from Sinking Streams over Spatial Dimensions of Kilometers in a Karst Aquifer. *Groundwater*, 35(5), 898–904.
- Gunn, J., 2004. *Encyclopedia of Caves and Karst Science*. New York: Fitzroy Dearborn, 818.

Hagfors, L. 2003. A Mediterranean dietary intervention study of patients with rheumatoid arthritis, doktorska disertacija, <http://umu.diva-portal.org/smash/get/diva2:144903/FULLTEXT01>; pristupljeno: rujan 2013.

Hertelendi, E., Svingor, É., Futó, I., Szántó, Z. Rank, D., 1997. Isotope Investigation of Lake Vrana and Springs in the Kvarner Area, Rapid Commun. Mass Spectrom. 11, 651–655.

HGI, 2009. Trasiranje tokova podzemne vode s Grobničkog polja. Hrvatski geološki institut, Zagreb, izvještaj.

Horita, J., Kendall, C., 2004. Stable Isotope Analysis of Water and Aqueous Solutions by Conventional Dual-Inlet Mass Spectrometry. U: de Groot, P.A. (Ur.), Handbook of Stable Isotope Analysis Techniques, Volume 1, Elsevier, pp 1-37.

Horvat, B., Rubinić, J., 2006. Annual runoff estimate- an example of karstic aquifers in the transboundary region of Croatia and Slovenia, Hydrological Sciences Journal 51 (2), 314-324.

Horvatinčić, N., Groening, M., Mikulić, N., Obhodaš, J., Valković, V., 2000. Investigation of groundwater infiltration to seawater in Punat Bay, Croatia, by measurements of conductivity and stable isotopes in water, Acta Carsologica 29 (1), 93-105.

Horvatinčić, N., Krajcar Bronić, I., Barešić, J., Obelić, B., Vidić, S., 2005. Tritium and stable isotope distribution in the atmosphere at the coastal region of Croatia . U: Isotopic composition of precipitation in the Mediterranean Basin in relation to air circulation patterns and climate, Gourcy, L. (Ur.).Beč : IAEA, Str. 37-50.

Horvitz, M.A., Schoeller, D.A., 2001. Natural abundance deuterium and 18-oxygen effects on the precision of the doubly labeled water method, Am J Physiol Endocrinol Metab. Jun 280(6), E965-72.

Hrvatske Vode, 2009. Novelacija granica zaštitnih zona vodocrpilišta riječkog vodoopskrbnog sustava, Zagreb, izvještaj.

IAEA, 1990. The Doubly-labelled Water Method for Mesuring Energy Expenditure: A consensus Report by IDECG working group, Prentice, A.M. (Ur), International Atomic Energy Agency, Beč.

IAEA, 2007, Reference Sheet for GISP international measurement standard, http://nucleus.iaea.org/rpst/Documents/rs_GISP.pdf, pristupljeno: kolovoz 2013.

IAEA, 2009a. Reference Sheet for VSMOW2 and SLAP2 international measurement standrds. http://nucleus.iaea.org/rpst/Documents/VSMOW2_SLAP2.pdf, pristupljeno: kolovoz 2013.

IAEA, 2009b. Assessment of Body Composition and Total Energy Expenditure in Humans Using Stable Isotope Techniques, IAEA Human Health Series No.3, Beč.

IAEA, 2013a. http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/IHS_resources_sampling.html
Pristupljeno: prosinac 2013.

IAEA, 2013b. http://nucleus.iaea.org/rpst/ReferenceProducts/Analytical_Methods/Stable_Isotope_Reference_Laboratory/index.htm Pristupljeno: prosinac 2013.

IAH, http://www.iah.org/karst/karst_hydrogeology.html, pristupljeno: kolovoz 2013.

IGI, 2004. Granični vodonosnici Hrvatske i Slovenije između Kvarnerskog i Tršćanskog zaljeva, Izvješće II. faze istraživanja, Institut za geološka istraživanja, Zagreb, izvještaj.

IHS, 2013, EViews 7 User's Guide I, <http://schwert.ssb.rochester.edu/a425/EV71.pdf>, pristupljeno: kolovoz 2013.

Jones, P.J.H., Winthrop, A.L., Schoeller, D.A., Filler, R.M., Swyer, P.R., Smith, J., Heim, T., 1988. Evaluation of doubly-labelled water for measuring energy expenditure during changing nutrition, *Am J Clin Nutr* 47, 799-804.

Kapelj, S., Kapelj, J., Švonja, M., 2012. Hidrogeološka obilježja sliva Jadra i Žrnovnice. *Tusculum* 5 (1), 205-216.

Kass, R. E. and Raftery, A. E., 1995. Bayes factors, *Journal of the American Statistical Association* 90, 773–795.

Katz, B.G., Coplen, T.B., Bullen, T.D., and Davis, J.H., 1997. Use of chemical and isotopic tracers and geochemical modeling to characterize the interactions between ground water and surface water in mantled karst. *Ground Water*, 35(6), 1014-1028.

Kiraly, L., 2002. Karstification and Groundwater Flow. In: *Proceedings of the Conference on Evolution of Karst: From Prekarst to Cessation*. Postojna-Ljubljana, 155–190.

Klaus, J., McDonnell, J.J., 2013. Hydrograph separation using stable isotopes: Review and evaluation. *Journal of Hydrology* 505, 47-64.

Kohfahl, C., Sprenger, C., Benavente Herrera, J., Meyer, H., Fernandez Chacon, P., Pekdeger, A., 2008. Recharge sources and hydrogeochemical evolution of groundwater in semiarid and karstic environments: A field study in the Granada Basin (Southern Spain). *Applied Geochemistry*, 23(4), 846-862.

Koleasrić, V., Petz, B., 2003. Statistički riječnik, Naklada Slap, Jastrebarsko.

Kuhta, M., 1999. Speleoronilačka istraživanja izvora Rječine, *Speleolog* 44-45, 13-17.

Kuhta, M., Stroj, A., Brkić, Ž., 2012. Hydrodynamic characteristics of Mt. Biokovo foothill springs in Croatia, *Geologia Croatica*, 65/1, 41-51.

Lee, E.S., Krothe, N.C., 2001. A four-component mixing model for water in a karst terrain in south-central Indiana, USA. Using solute concentration and stable isotopes as tracers. *Chemical Geology* 179, 129–143.

Lenac, D., Vukić Lušić, D., Ćuzela-Bilać, D., Mićović, V., 2011. Pojave zamućenja glavnih riječkih izvorišta tijekom 2008. i 2009. godine, Zbornik radova s 5. hrvatske konferencije o vodama s međunarodnim sudjelovanjem "Hrvatske vode pred izazovom klimatskih promjena": Biondić D., Holjević D., Tropan Lj. (Ur.), Hrvatske vode, Zagreb.

Lifson, N., Gordon, G.B., Visscher, M.B. and Nier, A.O., 1949. The fate of utilized molecular oxygen and the source of the oxygen of respiratory carbon dioxide, studied with the aid of heavy oxygen. *J. Biol. Chem. A*, 180, 803–811.

Long, A.J., Putnam, L.D., 2004. Linear model describing three components of flow in karst aquifers using ^{18}O data. *Journal of Hydrology* 296, 254–270.

Lukač Reberski, J., Marković, T., Nakić, Z., 2013. Definition of the river Gacka springs subcatchment areas on the basis of hydrogeological parameters. *Geologia Croatica: journal of the Croatian Geological Survey and the Croatian Geological Society* 66 (1), 39-53.

Luke A, Adeyemo A, Forrester T, Wilks R, Schoeller DA, Leman C, Cooper RS., 2005. Relationship between blood pressure and physical activity assessed with stable isotopes. *J Human Hyperten* 19, 127-132.

Maloszewski, P., Stichler, W., Zuber, A., Rank, D., 2002a. Identifying the flow systems in a karstic-fissured-porous aquifer, the Schneealpe, Austria, by modelling of environmental ^{18}O and ^3H isotopes. *Journal of Hydrology* 256, 48-59.

Maloszewski, P., Stichler, W., Rank, D., 2002b. Combined application of black box models to environmental tracer data for determination of transport and hydraulic parameters in karstic aquifer of Schneealpe (Austria). U: *Use of Isotopes for Analyses of Flow and Transport Dynamics in Groundwater Systems: Results of a co-ordinated research project 1996–1999*, IAEA, www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/uiags/PDF-Files/UIAGS.pdf

Mance, D., Lenac, D., Hunjak, T., Roller-Lutz, Z., Rubinić, J., 2011. Monitoring riječkih izvora - razvoj, promjene, saznanja i problemi, Hrvatske vode pred izazovom klimatskih promjena (Croatian waters facing the challenge of climate changes) / Biondić, D., Holjević, D., Tropan, Lj. (Ur), Zagreb

Mance, D., Lenac D., Hunjak T., Roller-Lutz Z., Rubinić J., 2012. Određivanje porijekla i srednjeg vremena zadržavanja vode riječkih izvora pomoću stabilnih izotopa, Aktualna problematika u vodoopskrbi i odvodnji, Zagreb, 63-71.

Mance, D., Lenac D., Hunjak T., Roller-Lutz Z., Rubinić J., 2013. Monitoring of hydrogen and oxygen stable isotope changes for the purpose of water protection: the case of Rjeka town springs, Waters in sensitive & protected areas, Nakić, Zoran; Rubinić, Josip (Ur.), Zagreb, Croatian water pollution control society, 175-178.

Mandić, M., Bojić, D., Roller-Lutz, Z., Lutz, H.O., Krajcar Bronić, I., 2008. Note on the spring region of Gacka River (Croatia), *Isotopes in Environmental and Health Studies* (1025-6016) 44 (2008), 2; 201-208.

Mangin, A., 1984. Pour une meilleure connaissance des systemeshydrologiques a partir des analyses correlatoires et spectrales: *Journal of Hydrology* 67, 25–43.

Mathevet, T., Lepiller, M., and Mangin, A., 2004. Application of time series analyses to the hydrological functioning of an Alpine karstic system: the case of Bange-L'Eau-Morte: *Hydrology and Earth System Sciences* 8(6), 1051–1064.

McGuire, K., McDonnell, J.,J., 2006. A review and evaluation of catchment transit time modeling. *Journal of Hydrology*. 330: 543-563.

McGuire, K., McDonnell, J.,J., 2007. Stable isotope tracers in watershed hydrology. U: Lajtha, K., Michener, W. (Ur.), *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Sciences*, 2nd Edition. Blackwell Publishing, Oxford, str. 334-374.

Merlivat, L., Jouzel, J., 1979. Global climatic interpretation of the deuterium-oxygen 18 relationship for precipitation, *J. Geophys. Res.* 84, 5029 – 5033.

Meteo.si, 2013. Mean seasonal snow cover duration. Period 1961/62-1990/91. http://meteo.arso.gov.si/uploads/probase/www/climate/image/en/by_variable/snow/mean-seasonal-snow-cover-duration_61-90.png, pristupljeno: srpanj 2103.

Mook, W.G. (Ur.), 2001. *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle: Principles and applications*. Technical documents in Hydrology, Pariz: UNESCO/IAEA.

Ožanić, N., 2007. Navodnjavanje i zone sanitarne zaštite izvorišta vode za piće na krškom području- Analiza problematike na primjeru Primorsko-goranske županije. U: Ožanić, N., Benac, Č., Delula Tibljaš, A., Vrkljan, I. (Ur.) *Vodnogospodarski aspekti razvoja navodnjavanja u priobalju i krškom zaleđu Hrvatske*, Rijeka, Građevinski fakultet Rijeka, 157-192.

Padilla, A., Pulido-Bosch, A., 1995. Study of hydrographs of karstic aquifers by means of correlation and cross-spectral analysis, *J.Hydrol.* 168, 73–89.

Panagopoulos, G.; Lambrakis, N., 2006. The contribution of time series analysis to the study of the hydrodynamic characteristics of the karst systems: Application on two typical karst aquifers of Greece (Trifilia, Almyros Crete), *Journal of Hydrology* 329(3-4), 368-376.

- Penzar, I., Penzar, B., 2000. Agrometeorologija. Školska knjiga, Zagreb
- Penzar, I., Penzar, B., Orlić, M., 2001. Vrijeme i klima hrvatskog Jadrana. Bibliotheca Geographica Croatica, Knjiga 16, Nakladna kuća 'Dr. Feletar', Zagren.
- Perrin, J., Jeannin, P. Y., Zwahlen, F., 2003. Epikarst storage in a karst aquifer: a conceptual model based on isotopic data, Milandre test site, Switzerland. *Journal of Hydrology*, 279(1-4), 106-124.
- Petrella, E., Celico, F., 2013. Mixing of water in a carbonate aquifer, southern Italy, analysed through stable isotope investigations. *International Journal of Speleology* 42(1), 25-33.
- Petz, B., Kolesarić, V., Ivanec, D., 2012. Petzova statistika. Naklada Slap, Jastrebarsko.
- Prosser, S.J., 1993. A novel magnetic sector mass spectrometer for isotope ratio determination of light gases. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 125, 241-266.
- Pulido-Bosch, A., Padilla, A., Dimitrov, D., Machkova, M., 1995. The discharge variability of some karst springs in Bulgaria studied by time series analysis, *Hydrological Sciences Journal* 40, 517-532.
- R Development Core Team, 2013. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, <http://www.R-project.org>.
- Riumallo, J.A., Schoeller, D., Barrera, G., Gattas, V., Uauy, R., 1989. Energy expenditure in underweight free-living adults: impact of energy supplementation as determined by doubly labeled water and indirect calorimetry, *Am J Clin Nutr.* ;49(2), 239-46.
- Roller-Lutz, Z., Mance, D., Hunjak, T., Lutz, H.O., 2013. On Isotopic Altitude Effect of Precipitation at the Northern Adriatic (Croatia). U: *Isotopes in Hydrology, Marine Ecosystems and Climate Change IAEA*, 99-105.
- Rozanski, K., Araguas-Araguas, L., Gonfanti, R., 1993. Isotopic patterns in modern global precipitation. U: *Climate Change in Continental Isotopic Records*, P.K. Swart, K.C. Lohmann, J. MacKenzie, S. Savin (Ur.), AGU Monograph 78, 1-36.
- Rubinić, J., 2007. Problemi zaslanjena, korištenja i precrcpljivanja priobalnih krških izvora i vodonosnika - primjeri iz sjeverno-jadranskog područja. U: Ožanić, N., Benac, Č., Delula Tibljaš, A., Vrkljan, I. (Ur.) *Vodnogospodarski aspekti razvoja navodnjavanja u priobalju i krškom zaleđu Hrvatske*, Rijeka, Građevinski fakultet Rijeka, 321-387.
- SAHRA, 2013, *Isotopes and Hydrology*.
<http://web.sahra.arizona.edu/programs/isotopes/oxygen.html>, pristupljeno: srpanj 2013.

Schoeller, D.A., 1998. Balancing energy expenditure and body weight. *Am. J. Clin. Nutr.*, 68, 956S-961S.

Schwarz, K., Barth, J.A.C., Postigo-Rebollo, C., Grathwohl, P., 2009. Mixing and transport of water in a karst catchment: a case study from precipitation via seepage to the spring. *Hydrology and Earth System Sciences*, 13, 285-292.

Speakman, J.R., 1998. The history and theory of the doubly labeled water technique. *Am.J.Clin.Nutr* 68(suppl), 932S-938S.

Speakman, J.R., 2005. The role of technology in the past and future development of the doubly labelled water method, *Isotopes in Environmental and Health Studies* 41(4), 335–343.

Srzić, D., 1981. Stabilni izotopi i spektrometrija masa. *Kemijska Industrija* 30(3), 119-128.

Stichler, W., Trimborn, P., Maloszewski, P., Rank, D., Papesch, W., Reichert, B., 1997. Environmental Isotope Investigations, *Acta Carsologica* 26/1, 213-236.

Šošić, I., 2004. *Primjenjena statistika, Školska knjiga, Zagreb.*

Taylor, C., Greene, E.A., 2008. Hydrogeologic Characterization and Methods Used in the Investigation of Karst Hydrology. U: Rosenberry, D.O. and LaBaugh, J.W. (Ur.). *Field Techniques for Estimating Water Fluxes Between Surface Water and Ground Water*, USGS, <http://pubs.usgs.gov/tm/04d02/pdf/TM4-D2ALL.pdf>, pristupljeno: rujan 2013.

Tooze, J.A., Schoeller, D.A., Subar, A.F., Kipnis, V., Schatzkin, A., Troiano, R.P., 2007. Total daily energy expenditure among middle-aged men and women: the OPEN study, *American Journal of Clinical Nutrition* 86, 382-7.

Trček, B., 2003. Epikarst zone and the karst aquifer behaviour: a case study of the Hubelj catchment, Slovenia. *Geološki zavod Slovenije, Ljubljana.*

Udovičić, M., Baždarić, K., Bilić-Zulle, L., Petrovečki, M., 2007. Što treba znati kada izračunavamo koeficijent korelacije?, *Biochemia Medica* 17(1), 10-15.

USGS, 2013a. Fundamentals of Stable Isotope Geochemistry. <http://water.usgs.gov/isoig/funda.html>, pristupljeno: prosinac 2013.

USGS, 2013b. Explanations for the National Water Conditions. <http://water.usgs.gov/nwc/explainedata.html>, pristupljeno: srpanj 2013.

USGS, 2013c. http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/netpath/ Pristupljeno: prosinac 2013.

USGS, 2013d. <http://isotopes.usgs.gov/research/topics/lims.html> Pristupljeno: prosinac 2013.

Vandenschrack, G., Van Wesemael, B., Frot, E., Pulido-Bosch, A., Molina, L., Stievenard, M., Souchez, R., 2002. Using stable isotope analysis (δD – $\delta^{18}O$) to characterise the regional hydrology of the Sierra de Gador, south east Spain, *J. Hydrol.*, 265, 43–55.

Vreča, P., Krajcar-Bronić, I., Horvatinčić, N., Barešić, J., 2006. Isotopic characteristics of precipitation in Slovenia and Croatia: Comparison of continental and maritime stations, *Journal of Hydrology* 330, 457-469.

Wadsworth, H.M., 1998. Handbook of statistical methods for Engineers and scientists, McGraw-Hills.

Waling, M., 2011., Dietary and metabolic effects of a 2-year lifestyle intervention on overweight and obese children, doktorska disertacija, <http://umu.diva-portal.org/smash/get/diva2:415084/FULLTEXT0>, pristupljeno: rujan 2013.

Werner, R.A., Brand, W.A., 2001. Referencing strategies and techniques in stable isotope ratio analysis, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 15, 501-519.

Yeung, K. Y., Fraley, C., Murua, A., Raftery, A. E., Ruzzo, W. L., 2001. Model-Based Clustering and Data Transformations for Gene Expression Data, *Bioinformatics* (17), 977-987.

Zaninović, K., Gajić-Čapka, M., Perčec Tadić, M., Vučetić, M., Milković, J., Bajić, A., Cindrić, K., Cvitan, L., Katušin, Z., Kaučić, D., Likso, T., Lončar, E., Lončar, Ž., Mihajlović, D., Pandžić, K., Patarčić, M., Srnc, L., Vučetić, V., 2008. Klimatski atlas Hrvatske 1961–1990., 1971–2000. Državni Hidrometeorološki Zavod Republike Hrvatske, Zagreb.

Žugaj, R., 2000. Hidrologija. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

7. PRILOZI

7.1. PRILOG I: Wilcoxonov test, AKF i regresijska analiza $\delta^{18}\text{O}$ kišnice

Tablica 7.1.1. Rezultati Wilcoxonovog testa za količinu oborine prikupljene na kišomjernoj stanici KUK (SILab Rijeka) i meteorološkoj postaji Kukuljanovo (DHMZ)

| Wilcoxon Matched Pairs Test (Spreadsheet1) Marked tests are significant at p <,05000 | | | |
|--|-----------|----------|---------|
| | Valid - N | T | p-value |
| Kuk-SILab & Kuk-DHMZ | 23 | 79,00000 | 0,0727 |

Tablica 7.1.2. Koeficijenti autokorelacije $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti mjesečnih uzoraka kišnice za stanicu Kukuljanovo (KUK), sa pripadajućim Q vrijednostima (Ljung-Box statistika) i vjerojatnostima

| | AC | Q-Stat | Prob |
|---|--------|--------|-------|
| 1 | -0.393 | 3.7357 | 0.053 |
| 2 | -0.159 | 4.3754 | 0.112 |
| 3 | 0.059 | 4.4685 | 0.215 |
| 4 | -0.134 | 4.9759 | 0.290 |
| 5 | 0.315 | 7.9787 | 0.157 |
| 6 | -0.140 | 8.6054 | 0.197 |
| 7 | -0.212 | 10.161 | 0.180 |
| 8 | 0.276 | 12.996 | 0.112 |

Tablica 7.1.3. Rezultati periodičke regresije $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti mjesečnih uzoraka kišnice za stanicu Kukuljanovo (KUK)

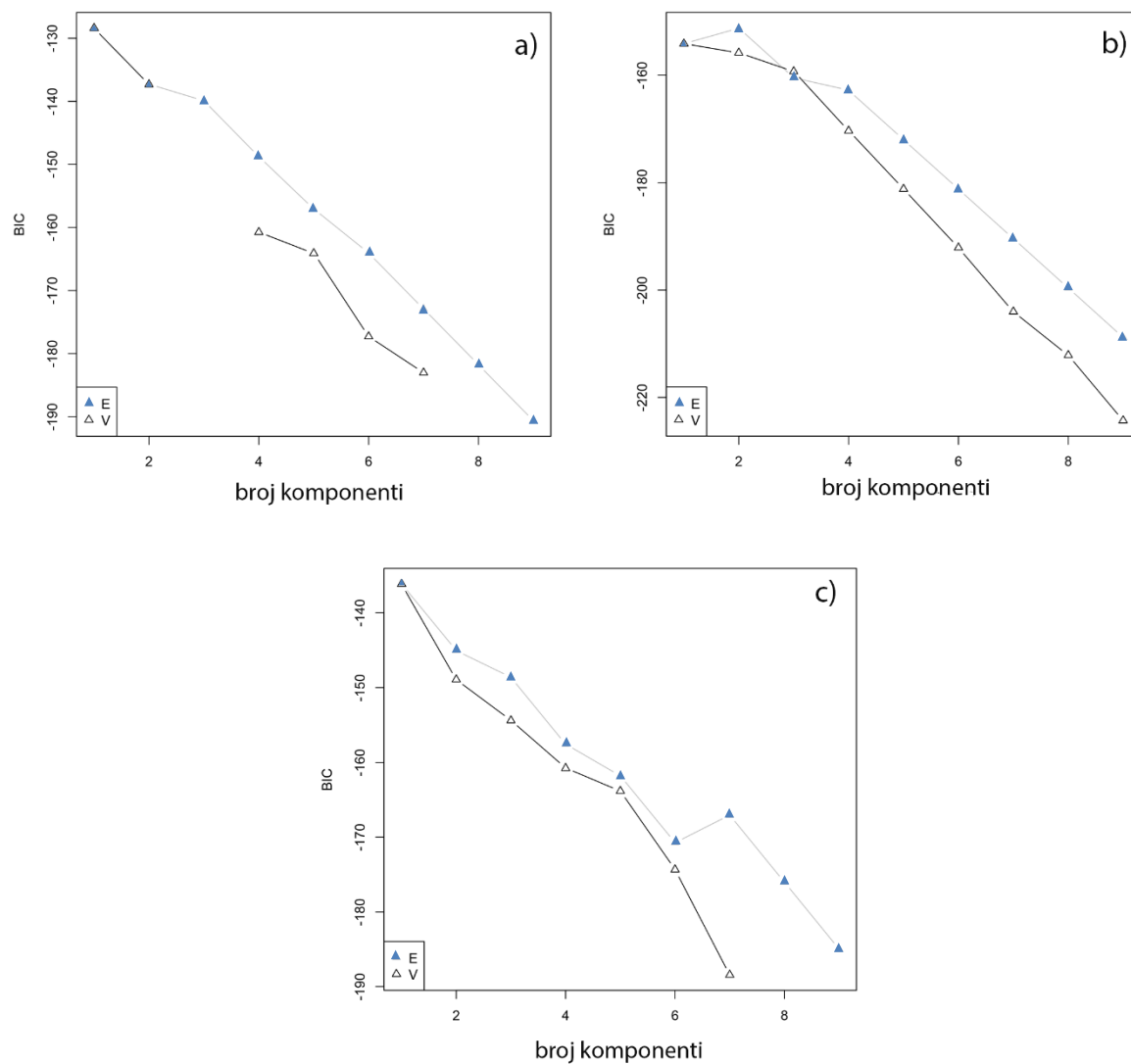
Dependent Variable: KUK

Method: Least Squares

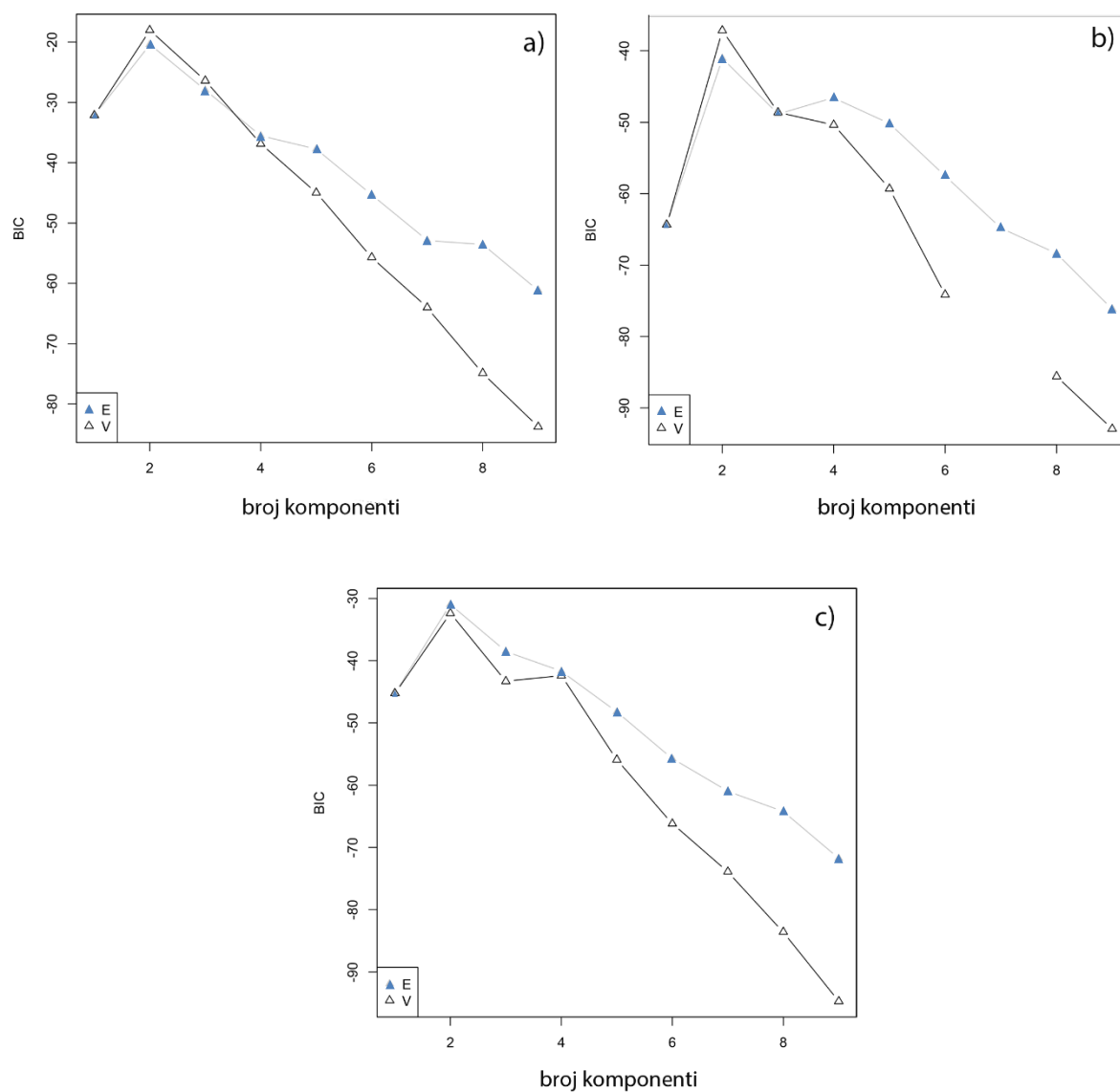
KUK=C(1)+C(3)*COS(0.12083*MJ+C(4))

| | Coefficient | Std. Error | t-Statistic | Prob. |
|-----------|-------------|------------|-------------|--------|
| C(1) | -6.742036 | 1.200715 | -5.615018 | 0.0000 |
| C(3) | 0.550917 | 1.556988 | 0.353835 | 0.7276 |
| C(4) | -1.225028 | 1.276617 | -0.959589 | 0.3500 |
| R-squared | 0.008296 | | | |

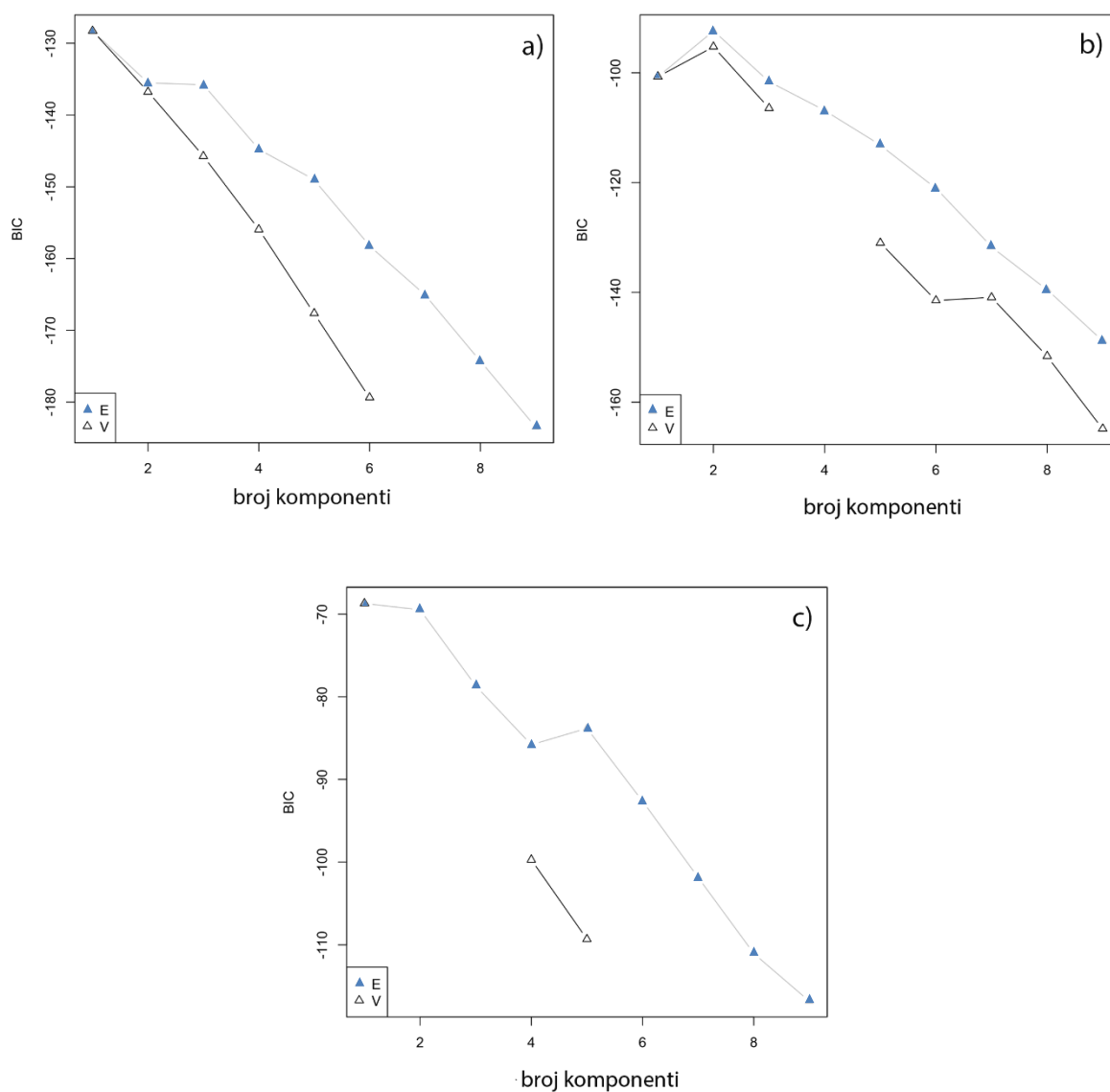
7.2.PRILOG II: Bayesov informacijski kriterij (BIC)



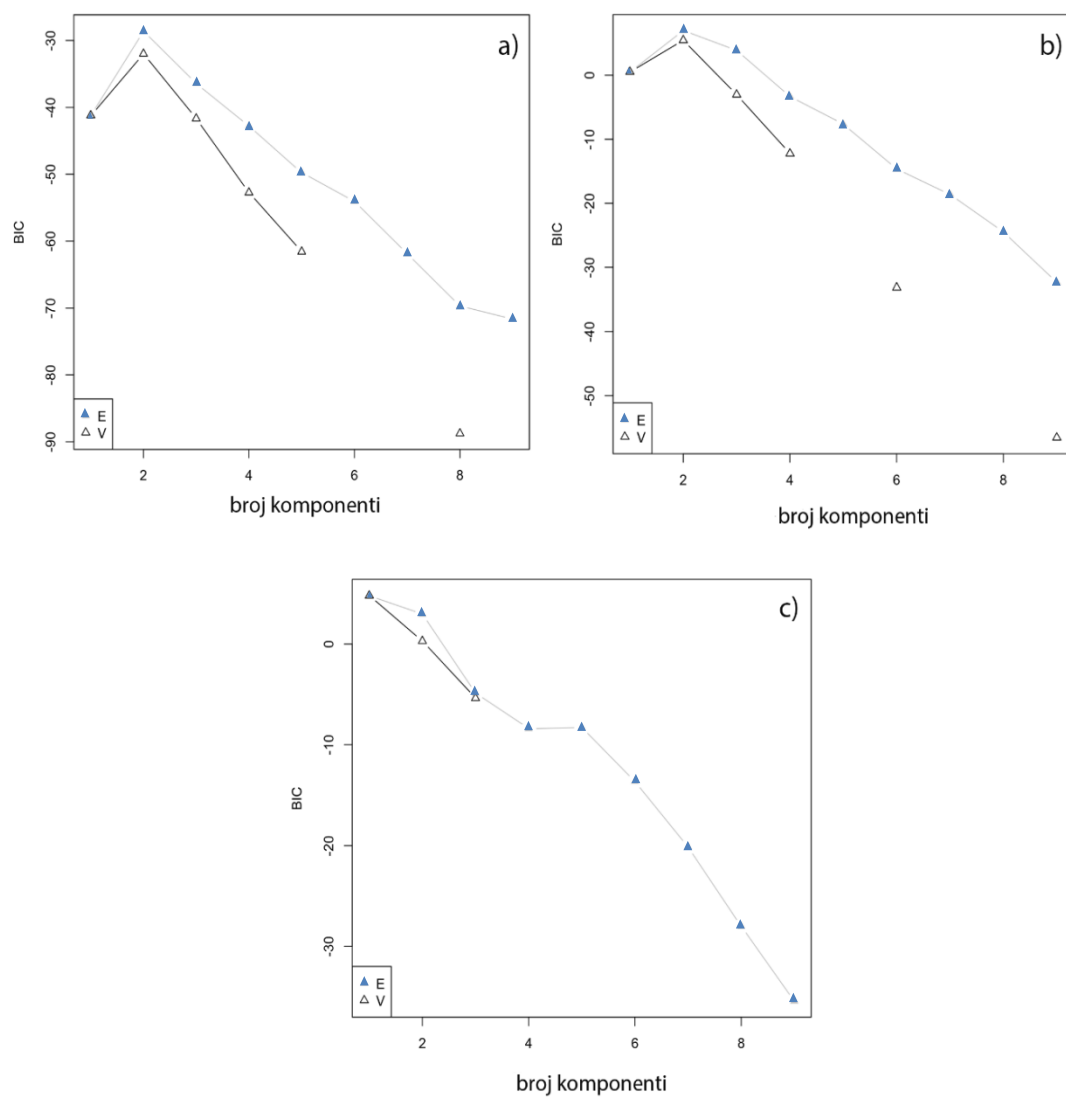
Slika 7.2.1 Bayesov informacijski kriterij za različiti broj klastera, te jednake (E) i različite (V) varijance u čitavom razdoblju uzorkovanja za a) Izvor Rječine, b) Zvir i c) bunar 2 u Martinšćici.



Slika 7.2.2. Bayesov informacijski kriterij za različiti broj klastera te jednake (E) i različite (V) varijance u hidrološkoj godini 2011. za a) Izvor Rječine, b) Zvir i c) Martinščica bunar 2.

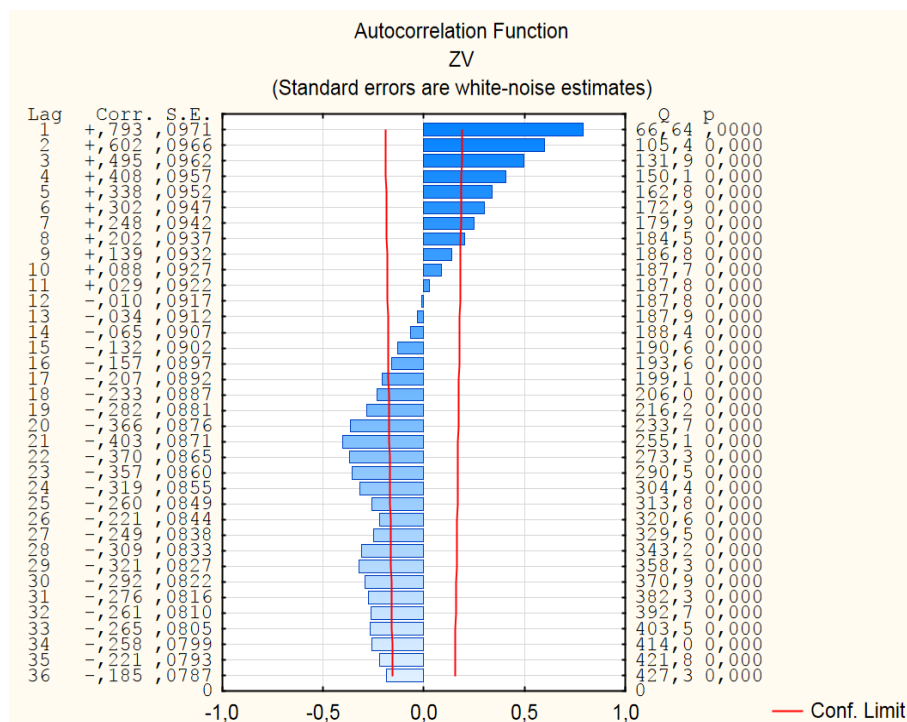


Slika 7.2.3. Bayesov informacijski kriterij za različiti broj klastera te jednake (E) i različite (V) varijance u čitavom razdoblju uzorkovanja za a) Perilo, b) Dobru i c) Dobricu.

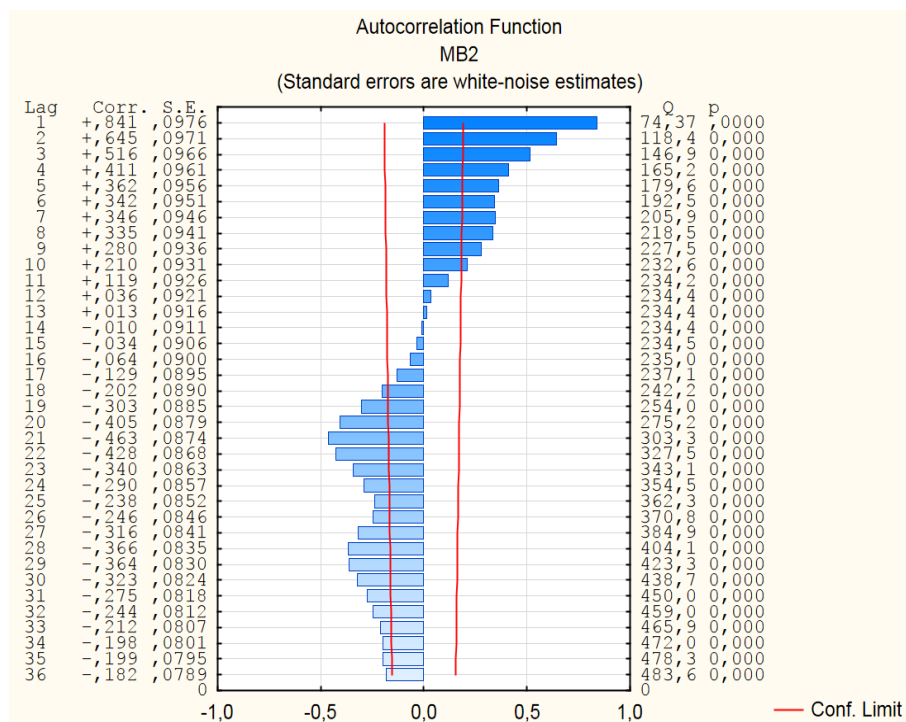


Slika 7.2.4. Bayesov informacijski kriterij za različiti broj klastera te jednake (E) i različite (V) varijance u hidrološkoj godini 2011. za a) Perilo, b) Dobru i c) Dobricu.

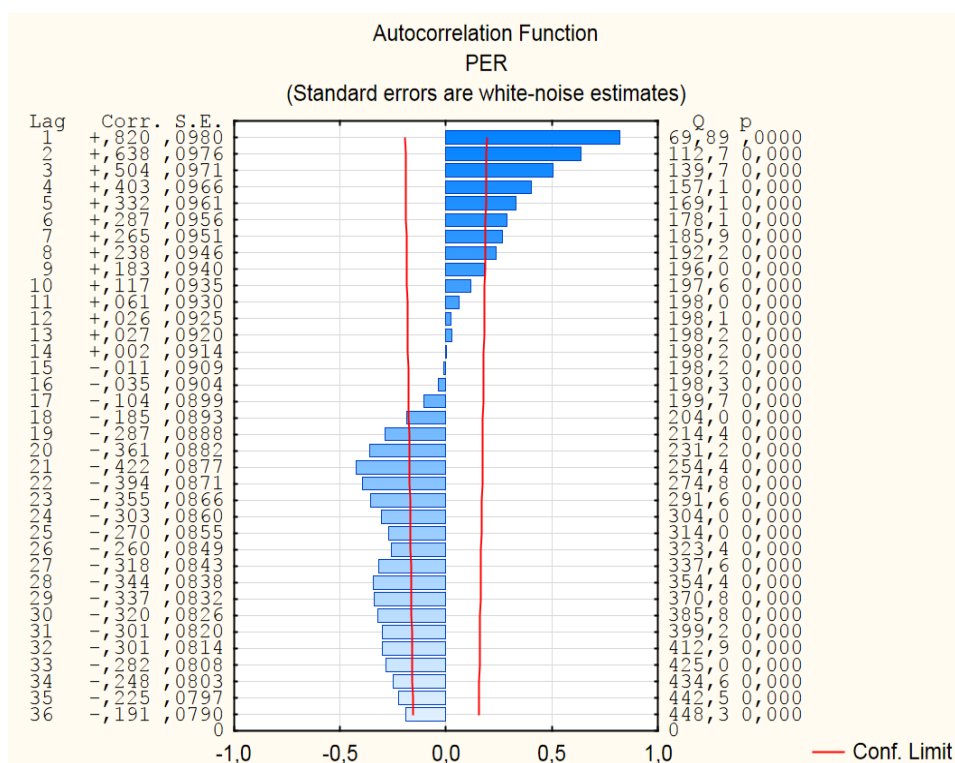
7.3. PRILOG III: Autokorelacijske funkcije $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti podzemnih voda



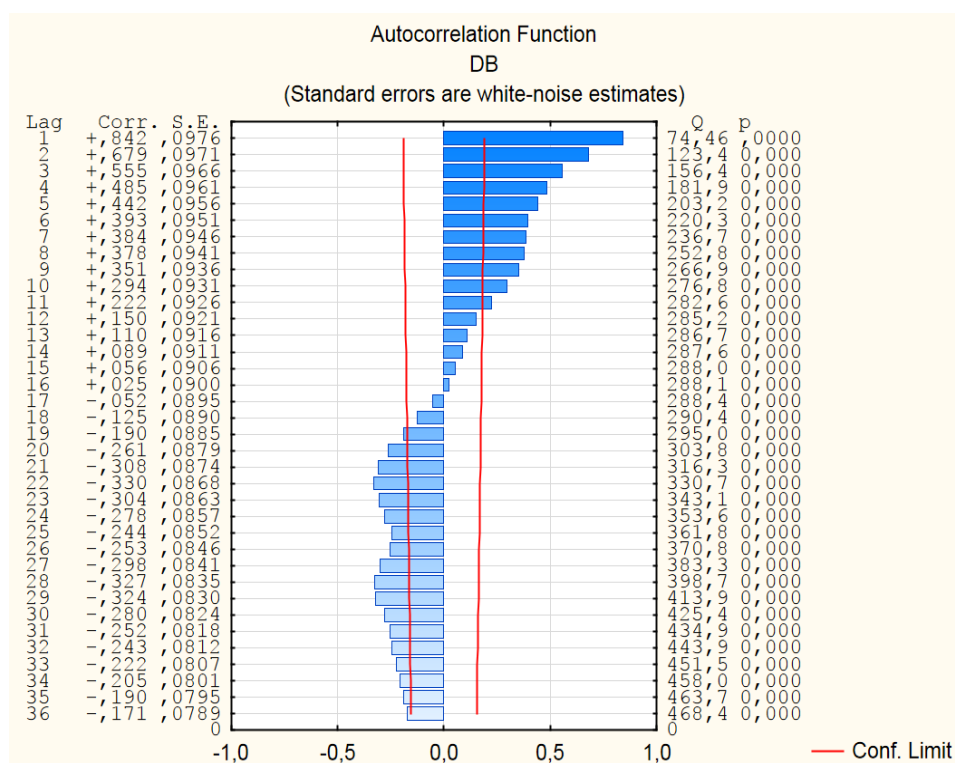
Slika 7.3.1. Koeficijenti autokorelacije, standardne pogreške i autokorelacijska funkcija $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Zvira s pripadajućim Q vrijednostima (Ljung-Box statistika) i razinama statističke značajnosti p .



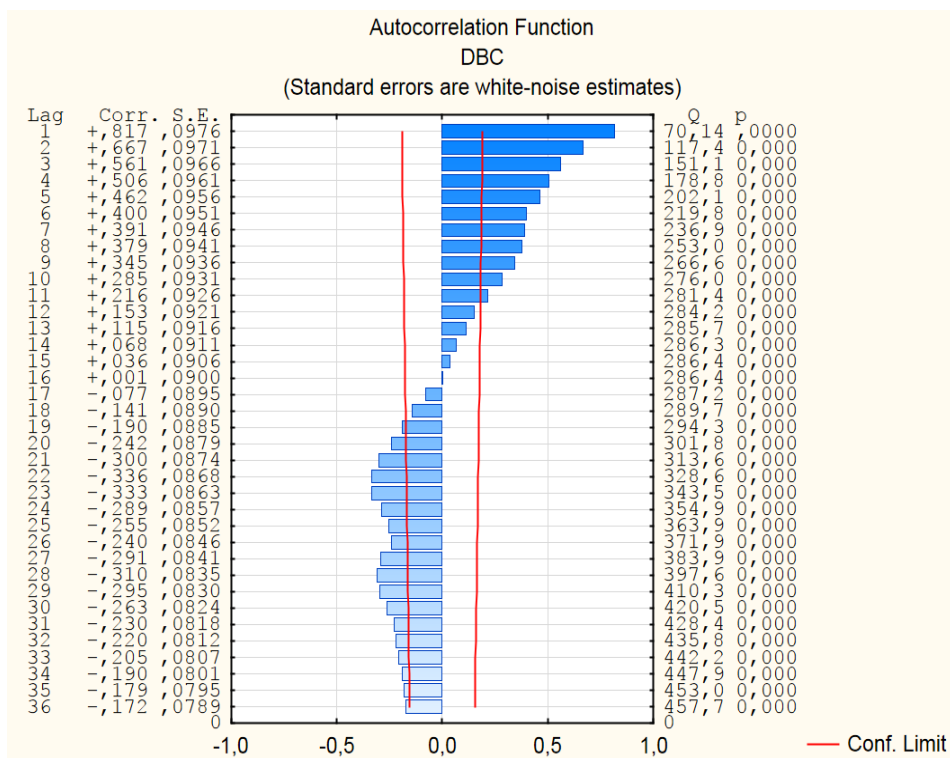
Slika 7.3.2. Koeficijenti autokorelacije, standardne pogreške i autokorelacijska funkcija $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti bunara 2 u Martinšćici s pripadajućim Q vrijednostima (Ljung-Box statistika) i razinama statističke značajnosti p .



Slika 7.3.3. Koeficijenti autokorelacije, standardne pogreške i autokorelacijska funkcija $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Perila s pripadajućim Q vrijednostima (Ljung-Box statistika) i razinama statističke značajnosti p .



Slika 7.3.4. Koeficijenti autokorelacije, standardne pogreške i autokorelacijska funkcija $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Dobre s pripadajućim Q vrijednostima (Ljung-Box statistika) i razinama statističke značajnosti p .



Slika 7.3.5. Koeficijenti autokorelacije, standardne pogreške i autokorelacijska funkcija $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Dobrice s pripadajućim Q vrijednostima (Ljung-Box statistika) i razinama statističke značajnosti p .

7.4.PRILOG IV: ARIMA modeliranje $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti podzemnih voda

Tablica 7.4.1 Parametri periodičke regresije za $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Zvira

Dependent Variable: ZV

Method: Least Squares

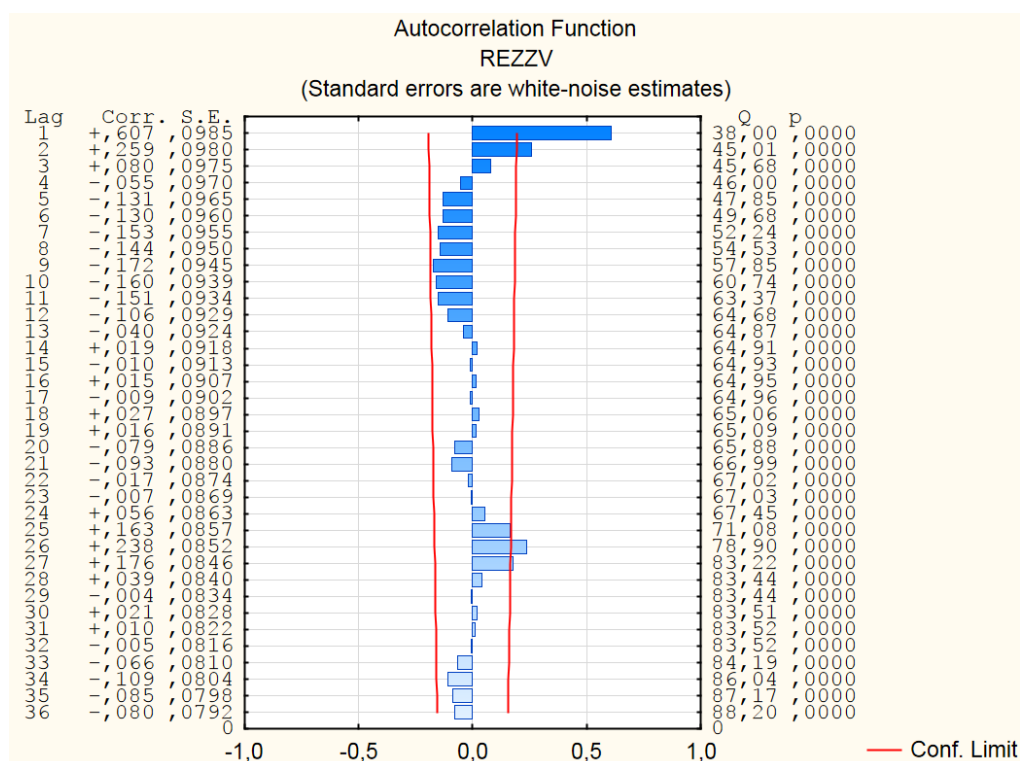
ZV=C(1)+C(2)*COS(0.12083*TJEDAN-C(3))

| | Coefficient | Std. Error | t-Statistic | Prob. |
|-----------|-------------|------------|-------------|--------|
| C(1) | -7.956673 | 0.034663 | -229.5459 | 0.0000 |
| C(2) | 0.496848 | 0.048926 | 10.15519 | 0.0000 |
| C(3) | -33.56950 | 0.098853 | -339.5888 | 0.0000 |
| R-squared | 0.507720 | | | |

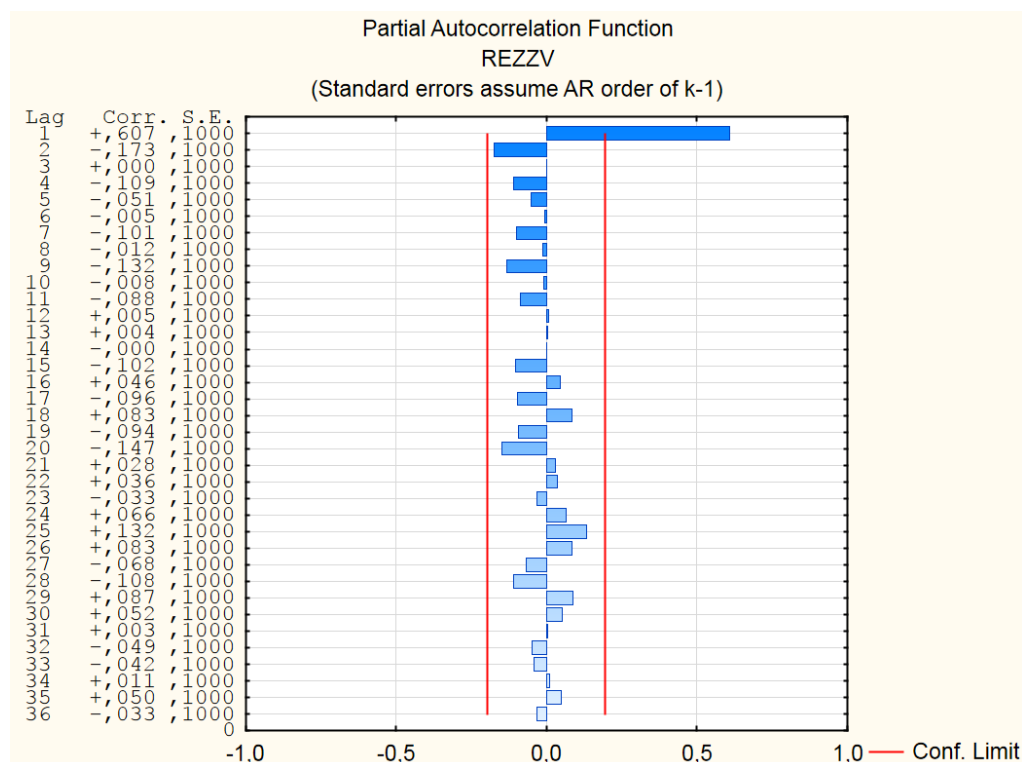
Tablica 7.4.2 Rezultati proširenog Dickey-Fuller testa za rezidualne $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Zvira preostale nakon uklanjanja trenda periodičke regresije

Null Hypothesis: REZZV has a unit root

| | t-Statistic | Prob.* |
|--|-------------|--------|
| Augmented Dickey-Fuller test statistic | -5.124658 | 0.0000 |
| Test critical values: | | |
| 1% level | -3.495677 | |
| 5% level | -2.890037 | |
| 10% level | -2.582041 | |



Slika 7.4.1. Koeficijenti autokorelacije, standardne pogreške i autokorelacijska funkcija reziduala $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Zvira preostalih nakon uklanjanja trenda periodičke regresije. Na slici su istaknute i pripadajuće Q vrijednostima (Ljung-Box statistika) te razine statističke značajnosti p



Slika 7.4.2. Koeficijenti parcijalne autokorelacije, standardne pogreške i parcijalna autokorelacijska funkcija reziduala $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Zvira preostalih nakon uklanjanja trenda periodičke regresije.

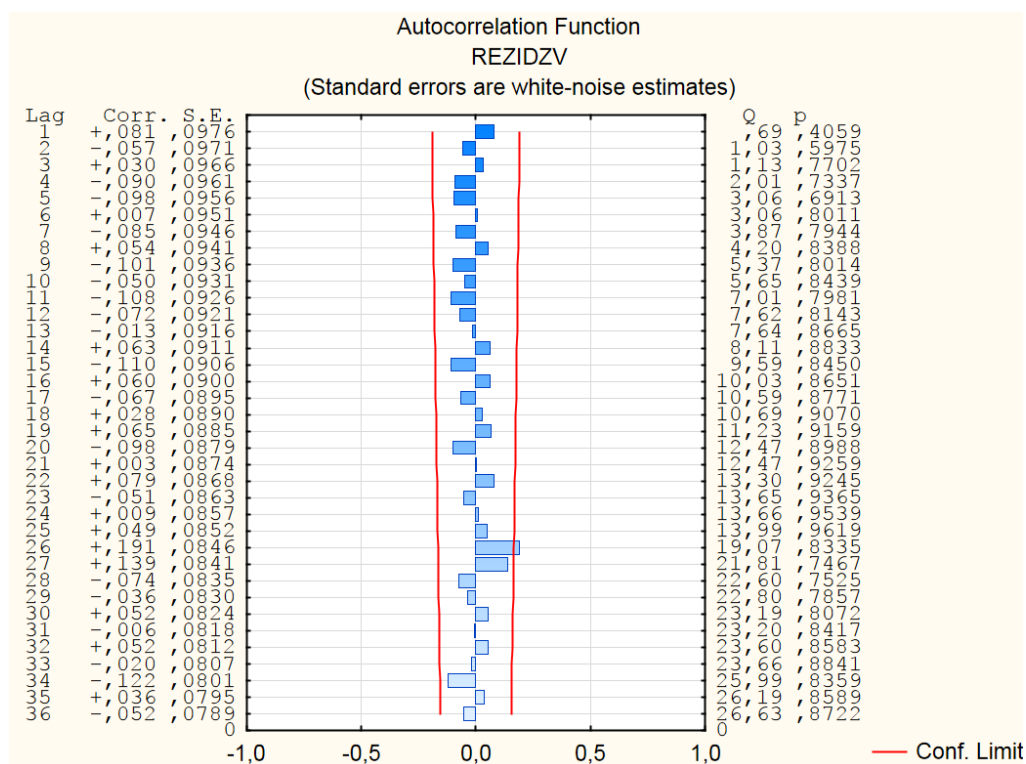
Tablica 7.4.3. Parametri ARIMA modela (AR(1)) za $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Zvira

Dependent Variable: ZV

Method: Least Squares

ZV=-7.96+0.49*COS(0.12083*TJEDAN+33.57)+[AR(1)=C(1)]

| | Coefficient | Std. Error | t-Statistic | Prob. |
|-----------|-------------|-----------------------|-------------|----------|
| C(1) | 0.608375 | 0.076070 | 7.997545 | 0.0000 |
| R-squared | 0.698276 | Akaike info criterion | | 0.776925 |

**Slika 7.4.3.** Koeficijenti autokorelacije, standardne pogreške i autokorelacijska funkcija reziduala $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Zvira preostalih nakon uklanjanja trenda periodičke regresije i AR(1) modela. Na slici su istaknute i pripadajuće Q vrijednostima (Ljung-Box statistika) te razine statističke značajnosti p

Tablica 7.4.4. Parametri linearne i periodičke regresije za $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti bunara 2 u Martinšćici

Dependent Variable: MB2

Method: Least Squares

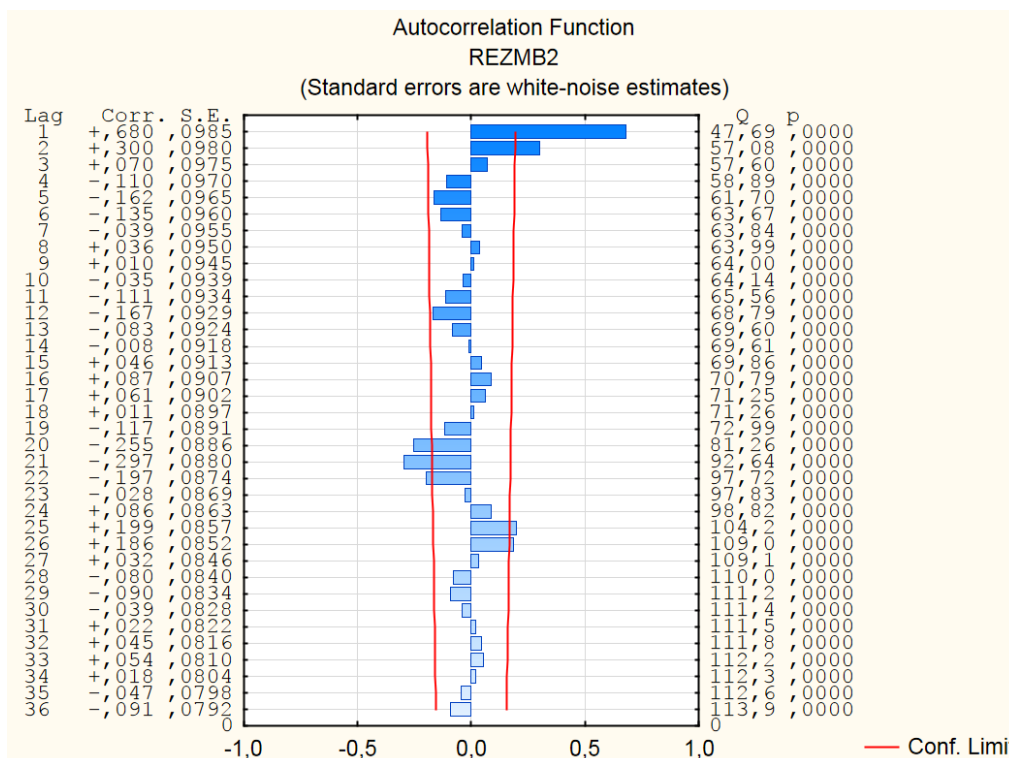
MB2=C(1)+C(2)*TJEDAN+C(3)*COS(0.12083*TJEDAN-C(4))

| | Coefficient | Std. Error | t-Statistic | Prob. |
|-----------|-------------|------------|-------------|--------|
| C(1) | -8.182459 | 0.069047 | -118.5049 | 0.0000 |
| C(2) | 0.002515 | 0.001198 | 2.099252 | 0.0384 |
| C(3) | -0.469949 | 0.047802 | -9.831257 | 0.0000 |
| C(4) | 32.25452 | 0.100030 | 322.4485 | 0.0000 |
| R-squared | 0.571865 | | | |

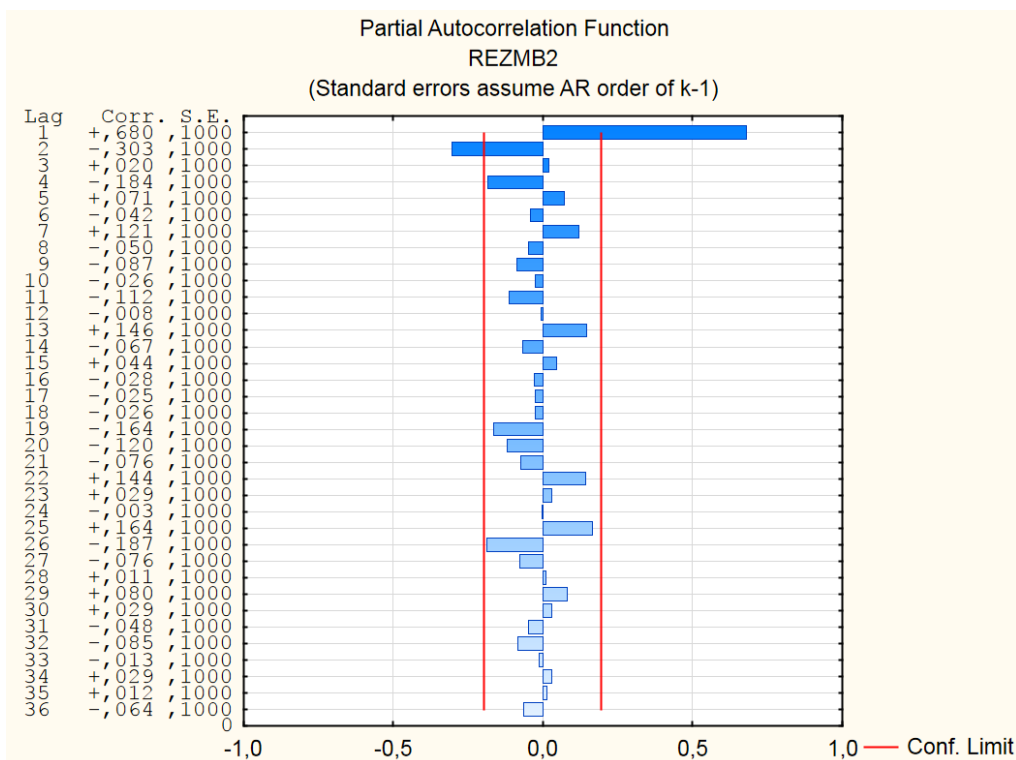
Tablica 7.4.5. Rezultati proširenog Dickey-Fuller testa za rezidualne $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti bunara 2 u Martinšćici preostale nakon uklanjanja trenda linearne i periodičke regresije

Null Hypothesis: REZMB2 has a unit root

| | t-Statistic | Prob.* |
|--|-------------|--------|
| Augmented Dickey-Fuller test statistic | -5.856576 | 0.0000 |
| Test critical values: 1% level | -3.498439 | |
| 5% level | -2.891234 | |
| 10% level | -2.582678 | |



Slika 7.4.4. Koeficijenti autokorelacije, standardne pogreške i autokorelacijska funkcija reziduala $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti bunara 2 u Martinšćici preostalih nakon uklanjanja trenda linearne i periodičke regresije. Na slici su istaknute i pripadajuće Q vrijednostima (Ljung-Box statistika) te razine statističke značajnosti p



Slika 7.4.5. Koeficijenti parcijalne autokorelacije, standardne pogreške i parcijalna autokorelacijska funkcija reziduala $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti bunara 2 u Martinšćici, preostalih nakon uklanjanja trenda linearne i periodičke regresije.

Tablica 7.4.6. Parametri ARIMA modela (AR(2)) za $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti bunara 2 u Martinšćici

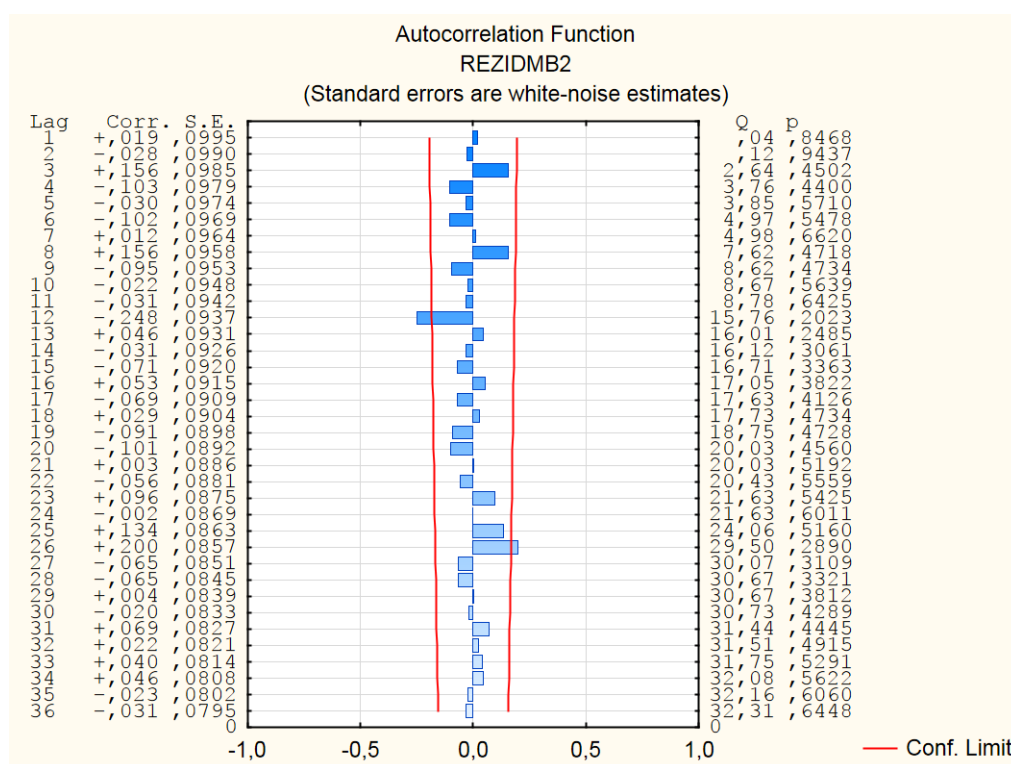
Dependent Variable: MB2

Method: Least Squares

MB2=-8.18+0.0025*TJEDAN-0.47*COS(0.12083*TJEDAN-32.25)

+[AR(1)=C(1), AR(2)=C(2)]

| | Coefficient | Std. Error | t-Statistic | Prob. |
|-----------|-------------|-----------------------|-------------|----------|
| C(1) | 0.841158 | 0.095393 | 8.817840 | 0.0000 |
| C(2) | -0.272154 | 0.093253 | -2.918449 | 0.0044 |
| R-squared | 0.783670 | Akaike info criterion | | 0.611351 |

**Slika 7.4.6.** Koeficijenti autokorelacije, standardne pogreške i autokorelacijska funkcija reziduala $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti bunara 2 u Martinšćici preostalih nakon uklanjanja trenda linearne periodičke regresije i AR(2) modela. Na slici su istaknute i pripadajuće Q vrijednostima (Ljung-Box statistika) te razine statističke značajnosti p

Tablica 7.4.7. Parametri periodičke regresije za $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Perila

Dependent Variable: PER

Method: Least Squares

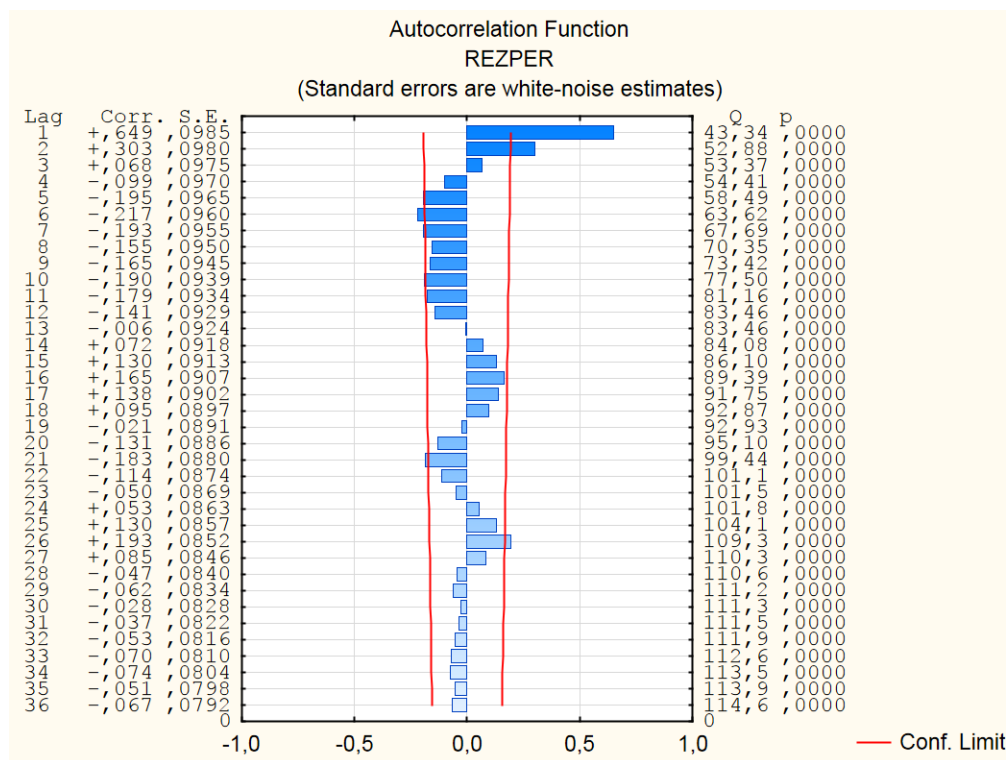
PER=C(1)+C(2)*COS(0.12083*TJEDAN-C(3))

| | Coefficient | Std. Error | t-Statistic | Prob. |
|-----------|-------------|------------|-------------|--------|
| C(1) | -7.844921 | 0.029957 | -261.8687 | 0.0000 |
| C(2) | 0.454830 | 0.042005 | 10.82807 | 0.0000 |
| C(3) | -33.59271 | 0.093933 | -357.6223 | 0.0000 |
| R-squared | 0.544862 | | | |

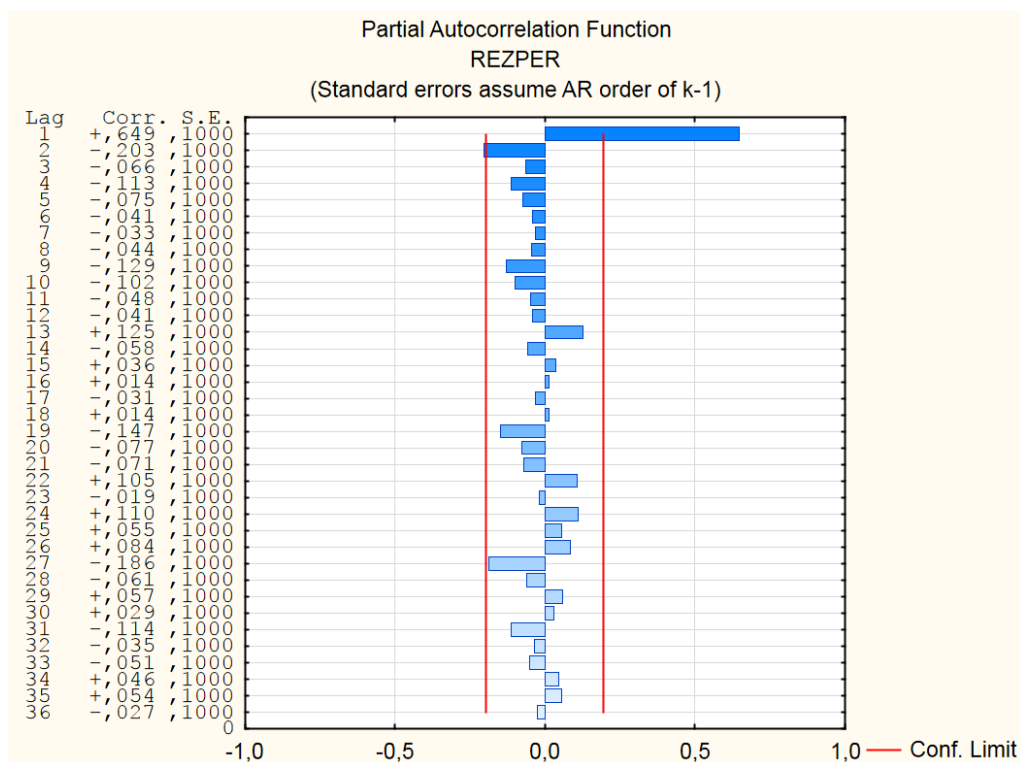
Tablica 7.4.8 Rezultati proširenog Dickey-Fuller testa za rezidualne $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Perila preostale nakon uklanjanja trenda periodičke regresije

Null Hypothesis: REZPER has a unit root

| | t-Statistic | Prob.* |
|--|-------------|--------|
| Augmented Dickey-Fuller test statistic | -4.929043 | 0.0001 |
| Test critical values: | | |
| 1% level | -3.497029 | |
| 5% level | -2.890623 | |
| 10% level | -2.582353 | |



Slika 7.4.7. Koeficijenti autokorelacije, standardne pogreške i autokorelacijska funkcija reziduala $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Perila preostalih nakon uklanjanja trenda periodičke regresije. Na slici su istaknute i pripadajuće Q vrijednostima (Ljung-Box statistika) te razine statističke značajnosti p



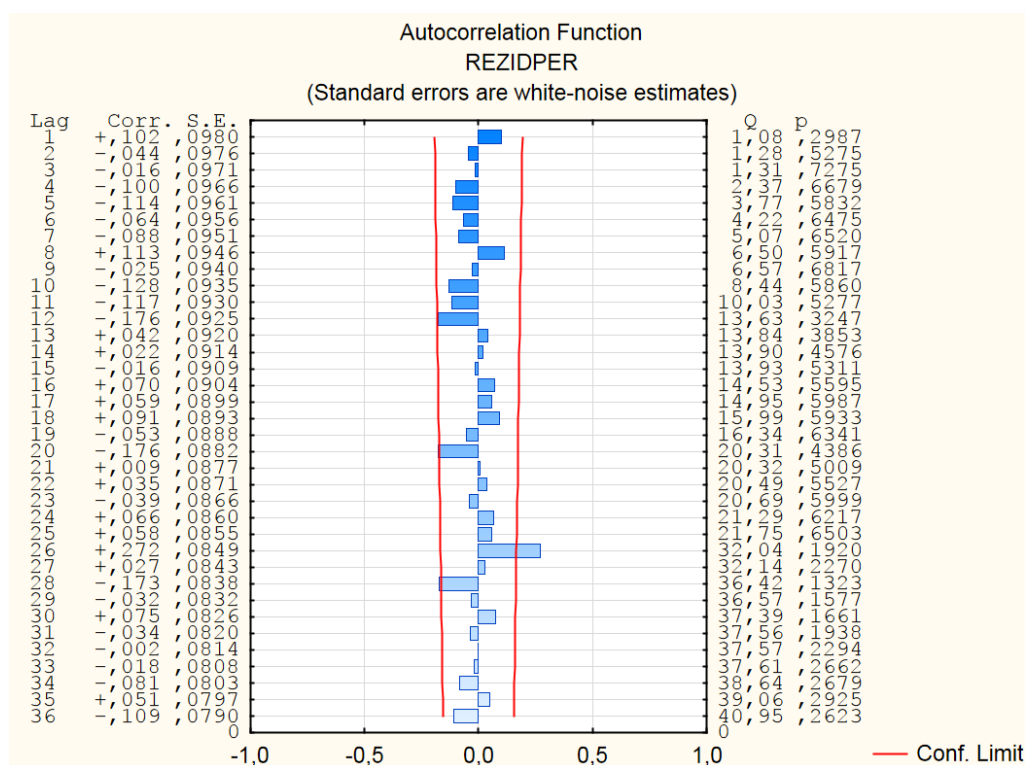
Slika 7.4.1. Koeficijenti parcijalne autokorelacije, standardne pogreške i parcijalna autokorelacijska funkcija reziduala $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Perila preostalih nakon uklanjanja trenda periodičke regresije.

Tablica 7.4.9. Parametri ARIMA modela (AR(1)) za $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Perila

Dependent Variable: PER

PER=-7.84+0.46*COS(0.12083*TJEDAN-0.96)+[AR(1)=C(1)]

| | Coefficient | Std. Error | t-Statistic | Prob. |
|-----------|-------------|-----------------------|-------------|----------|
| C(1) | 0.653199 | 0.032822 | 28.12762 | 0.0000 |
| R-squared | 0.763868 | Akaike info criterion | | 0.464494 |

**Slika 7.4.9.** Koeficijenti autokorelacije, standardne pogreške i autokorelacijska funkcija reziduala $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Perila preostalih nakon uklanjanja trenda periodičke regresije i AR(1) modela. Na slici su istaknute i pripadajuće Q vrijednostima (Ljung-Box statistika) te razine statističke značajnosti p

Tablica 7.4.10. Parametri linearne i periodičke regresije za $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Dobre

Dependent Variable: DB

Method: Least Squares

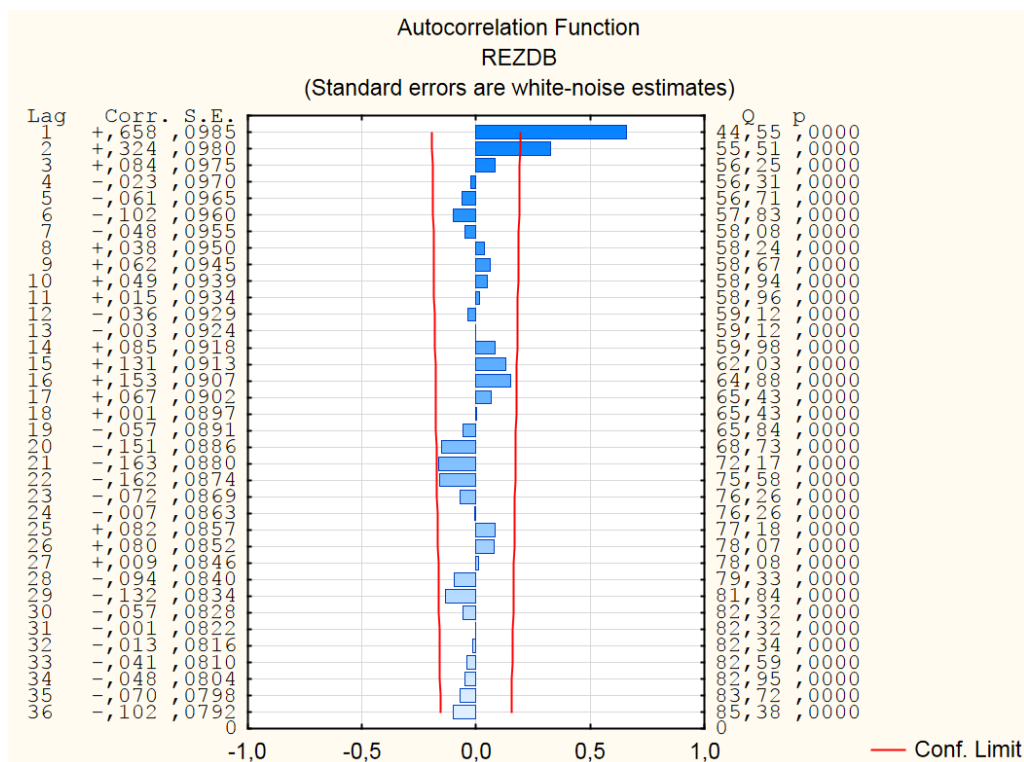
DB=C(1)+C(2)*TJEDAN+C(3)*COS(0.12083*TJEDAN-C(4))

| | Coefficient | Std. Error | t-Statistic | Prob. |
|-----------|-------------|------------|-------------|--------|
| C(1) | -8.053025 | 0.049448 | -162.8581 | 0.0000 |
| C(2) | 0.003771 | 0.000850 | 4.435020 | 0.0000 |
| C(3) | 0.350599 | 0.034272 | 10.22982 | 0.0000 |
| C(4) | 35.57292 | 0.095924 | -23.69502 | 0.0000 |
| R-squared | 0.640080 | | | |

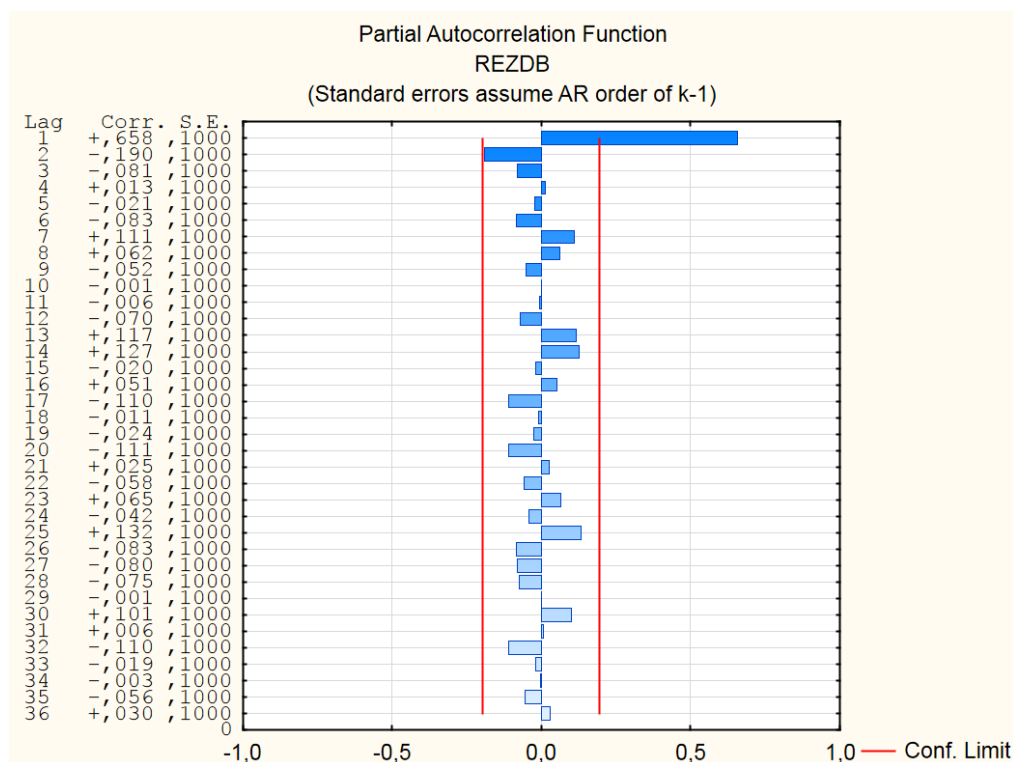
Tablica 7.4.11. Rezultati proširenog Dickey-Fuller testa za rezidualne $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Dobre preostale nakon uklanjanja trenda linearne i periodičke regresije

Null Hypothesis: REZDB has a unit root

| | t-Statistic | Prob.* |
|--|-------------|--------|
| Augmented Dickey-Fuller test statistic | -5.232091 | 0.0000 |
| Test critical values: 1% level | -3.496346 | |
| 5% level | -2.890327 | |
| 10% level | -2.582196 | |



Slika 7.4.10. Koeficijenti autokorelacije, standardne pogreške i autokorelacijska funkcija reziduala $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Dobre preostalih nakon uklanjanja trenda linearne i periodičke regresije. Na slici su istaknute i pripadajuće Q vrijednostima (Ljung-Box statistika) te razine statističke značajnosti p



Slika 7.4.11. Koeficijenti parcijalne autokorelacije, standardne pogreške i parcijalna autokorelacijska funkcija reziduala $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Dobre preostalih nakon uklanjanja trenda linearne i periodičke regresije.

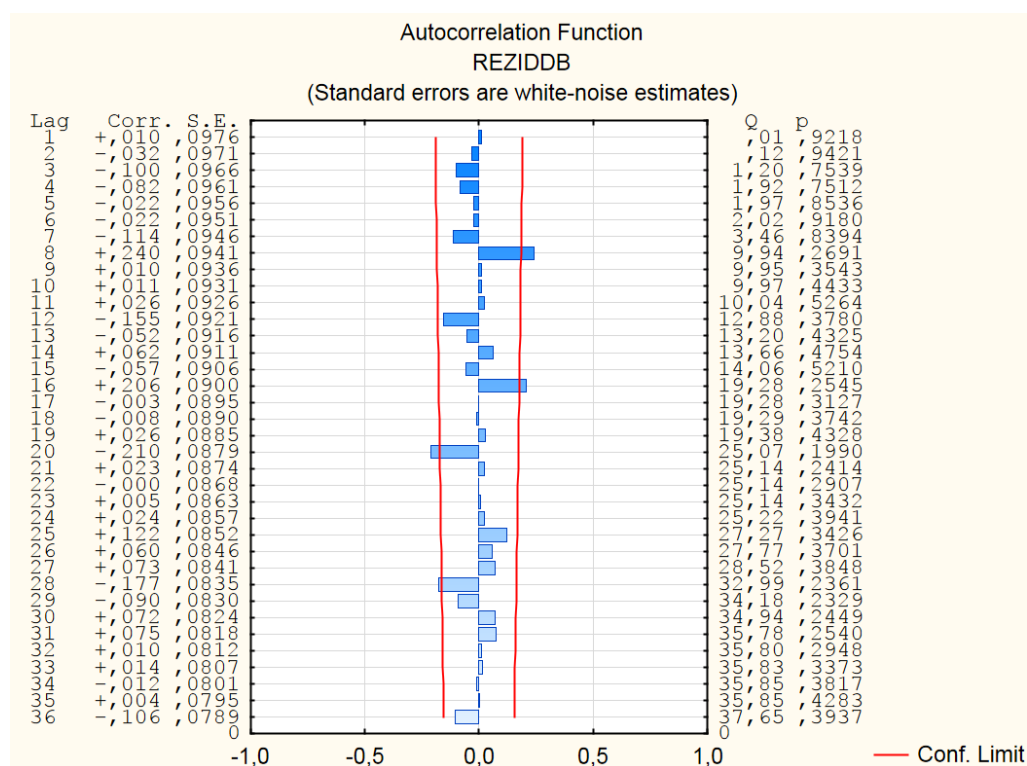
Tablica 7.4.12. Parametri ARIMA modela (AR(1)) za $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Dobre

Dependent Variable: DB

Method: Least Squares

$$\text{DB} = -8.05 + 0.0038 \cdot \text{TJEDAN} + 0.35 \cdot \text{COS}(0.12083 \cdot \text{TJEDAN} - 35.57) \\ + [\text{AR}(1) = \text{C}(1)]$$

| | Coefficient | Std. Error | t-Statistic | Prob. |
|-----------|-------------|-----------------------|-------------|-----------|
| C(1) | 0.664662 | 0.063423 | 10.47979 | 0.0000 |
| R-squared | 0.831577 | Akaike info criterion | | -0.046811 |



Slika 7.4.12. Koeficijenti autokorelacije, standardne pogreške i autokorelacijska funkcija reziduala $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Dobre preostalih nakon uklanjanja trenda linearne periodičke regresije i AR(1) modela. Na slici su istaknute i pripadajuće Q vrijednostima (Ljung-Box statistika) te razine statističke značajnosti p

Tablica 7.4.13. Parametri linearne i periodičke regresije $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Dobrice

Dependent Variable: DBC

Method: Least Squares

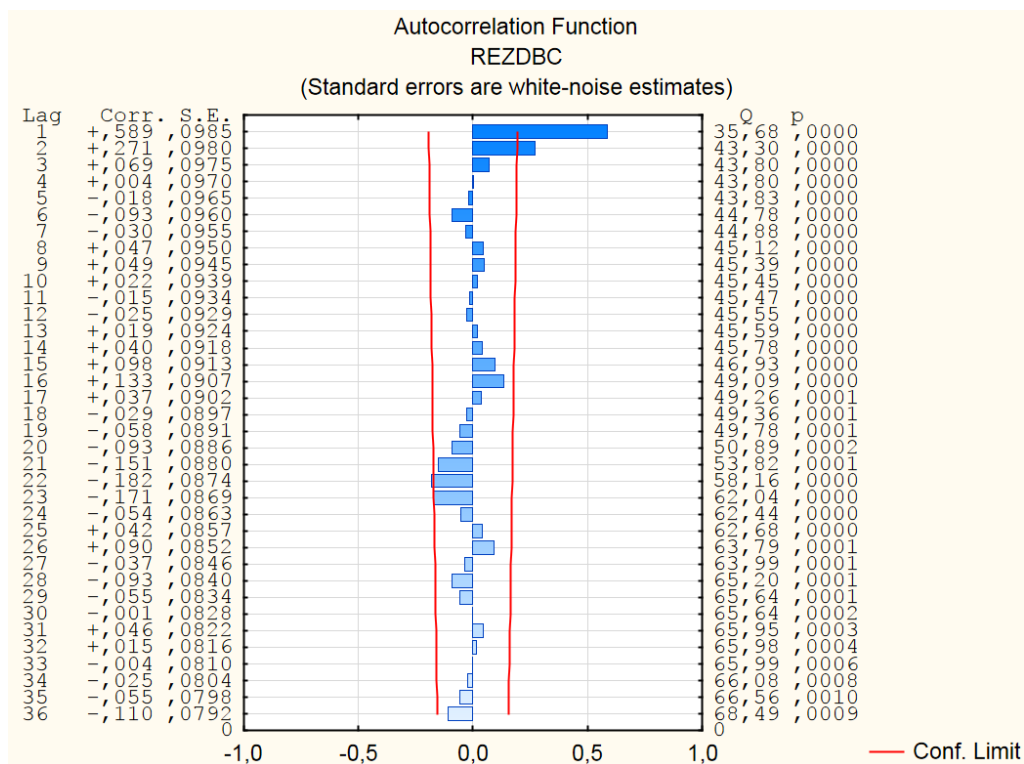
DBC=C(1)+C(2)*TJEDAN+C(3)*COS(0.12083*TJEDAN-C(4))

| | Coefficient | Std. Error | t-Statistic | Prob. |
|-----------|-------------|------------|-------------|--------|
| C(1) | -8.069145 | 0.045528 | -177.2363 | 0.0000 |
| C(2) | 0.003745 | 0.000783 | 4.783790 | 0.0000 |
| C(3) | 0.324679 | 0.031461 | 10.31990 | 0.0000 |
| C(4) | -2.319586 | 0.095663 | -24.24737 | 0.0000 |
| R-squared | 0.648503 | | | |

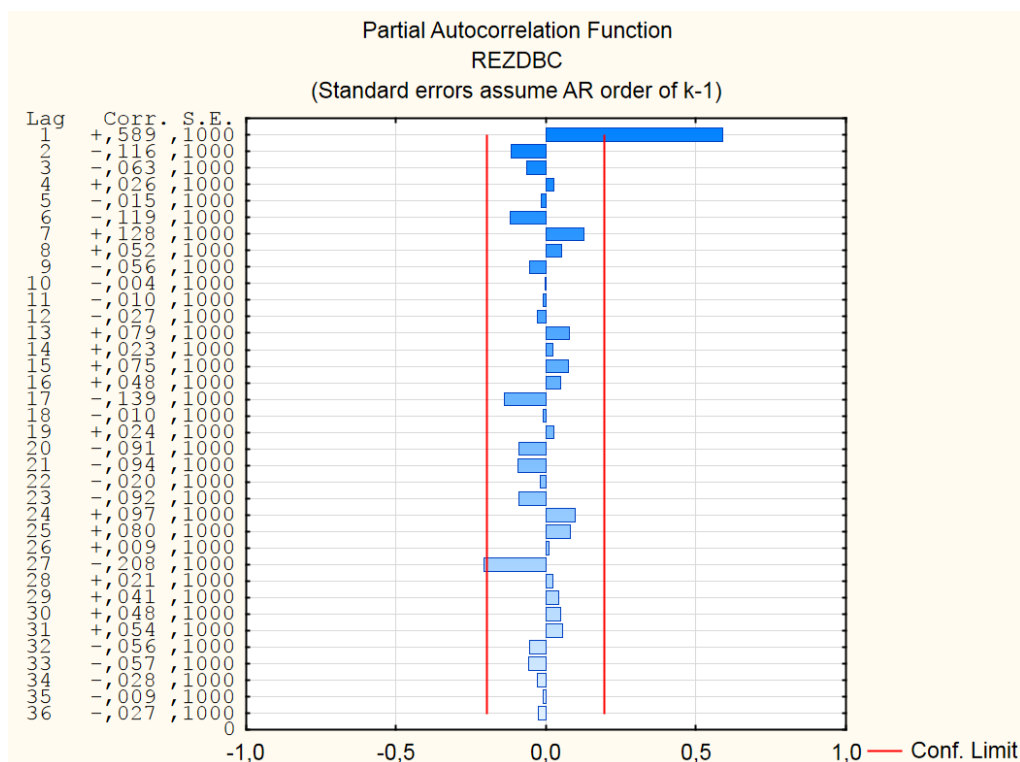
Tablica 7.4.14. Rezultati proširenog Dickey-Fuller testa za rezidualne $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Dobrice preostale nakon uklanjanja trenda linearne i periodičke regresije

Null Hypothesis: REZDBC has a unit root

| | t-Statistic | Prob.* |
|--|-------------|--------|
| Augmented Dickey-Fuller test statistic | -5.905004 | 0.0000 |
| Test critical values: 1% level | -3.496346 | |
| 5% level | -2.890327 | |
| 10% level | -2.582196 | |



Slika 7.4.13. Koeficijenti autokorelacije, standardne pogreške i autokorelacijska funkcija reziduala $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Dobre preostalih nakon uklanjanja trenda linearne i periodičke regresije. Na slici su istaknute i pripadajuće Q vrijednostima (Ljung-Box statistika) te razine statističke značajnosti p



Slika 7.4.14. Koeficijenti parcijalne autokorelacije, standardne pogreške i parcijalna autokorelacijska funkcija reziduala $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Dobre preostalih nakon uklanjanja trenda linearne i periodičke regresije.

Tablica 7.4.15. Parametri ARIMA modela (AR(1)) za $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Dobrice

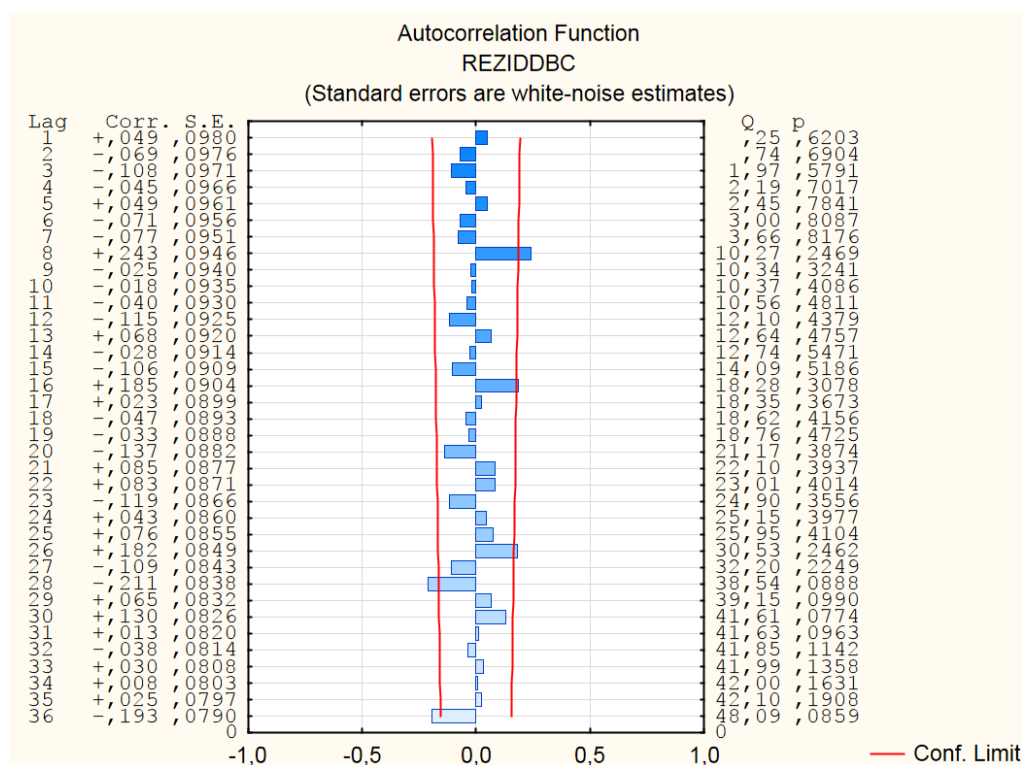
Dependent Variable: DBC

Method: Least Squares

DBC=-8.07+0.0037*TJEDAN+0.32*COS(0.12083*TJEDAN+2.32)

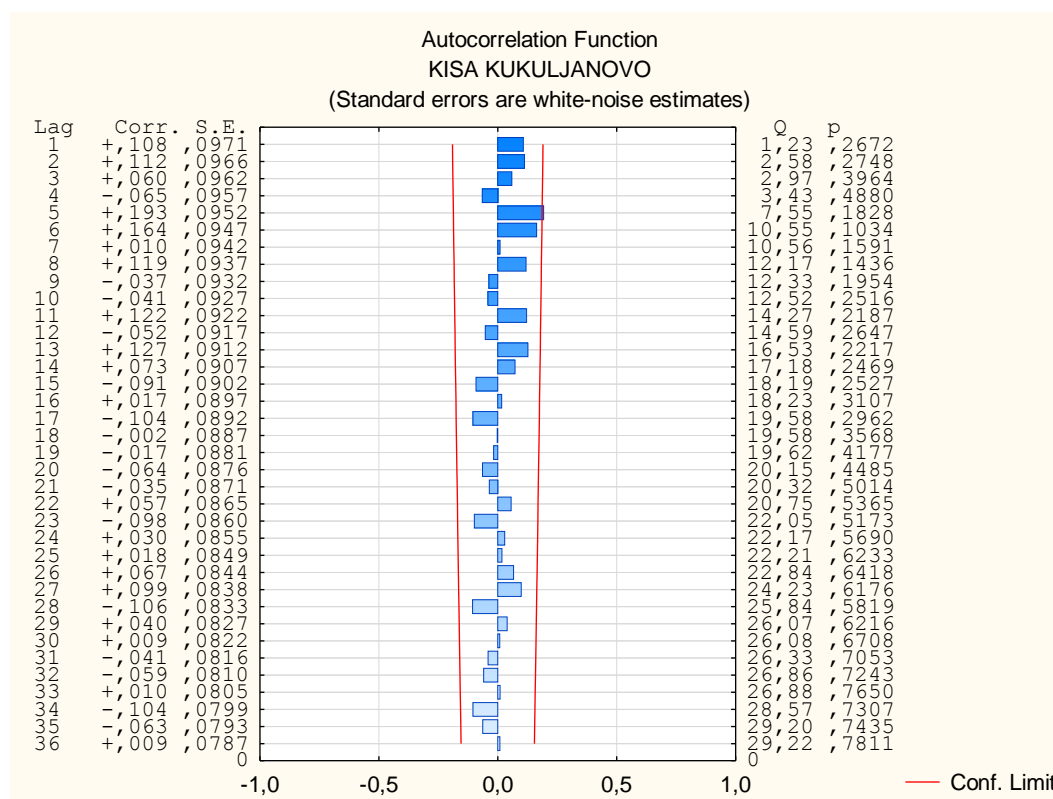
+[AR(1)=C(1)]

| | Coefficient | Std. Error | t-Statistic | Prob. |
|-----------|-------------|-----------------------|-------------|-----------|
| C(1) | 0.597373 | 0.067893 | 8.798781 | 0.0000 |
| R-squared | 0.811162 | Akaike info criterion | | -0.212020 |



Slika 7.4.15. Koeficijenti autokorelacije, standardne pogreške i autokorelacijska funkcija reziduala $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Dobrice preostalih nakon uklanjanja trenda linearne i periodičke regresije i AR(1) modela. Na slici su istaknute i pripadajuće Q vrijednostima (Ljung-Box statistika) te razine statističke značajnosti p

7.5. PRILOG V: Kroskorelacija



Slika 7.5.1. Koeficijenti autokorelacije, standardne pogreške i autokorelacijska funkcija tjedne količine oborine za meteorološku postaju Kukuljanovo (DHMZ) s pripadajućim Q vrijednostima (Ljung-Box statistika) i razinama statističke značajnosti p

Tablica 7.5.1. Parametri periodičke regresije za tjednu količinu oborine na meteorološkoj postaji Kukuljanovo (DHMZ)

Dependent Variable: KISA KUKULJANOVO

Method: Least Squares

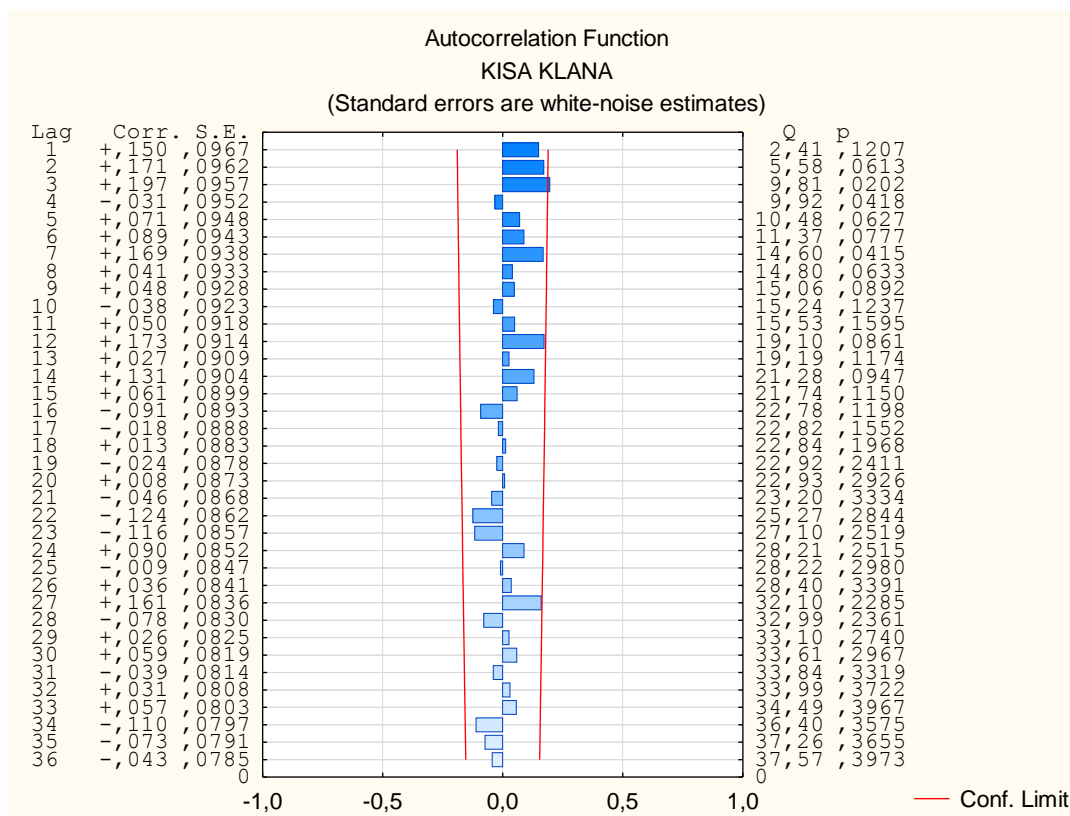
Date: 01/16/14 Time: 16:06

Sample: 1 103

Included observations: 103

KISAKUK=C(1)+C(2)*TJEDAN+C(3)*COS(0.12083*TJEDAN)

| | Coefficient | Std. Error | t-Statistic | Prob. |
|-----------|-------------|------------|-------------|--------|
| C(1) | 43.97172 | 7.390890 | 5.949449 | 0.0000 |
| C(2) | -0.298849 | 0.123384 | -2.422094 | 0.0172 |
| C(3) | -12.24074 | 5.213895 | -2.347716 | 0.0209 |
| R-squared | 0.102158 | | | |



Slika 7.5.2. Koeficijenti autokorelacije, standardne pogreške i autokorelacijska funkcija tjedne količine oborine za klimatološku postaju Klana (DHMZ) s pripadajućim Q vrijednostima (Ljung-Box statistika) i razinama statističke značajnosti p

Tablica 7.5.2. Parametri periodičke regresije za tjednu količinu oborine na klimatološkoj postaji Klana (DHMZ)

Dependent Variable: KISA KLANA

Method: Least Squares

Date: 03/25/14 Time: 13:37

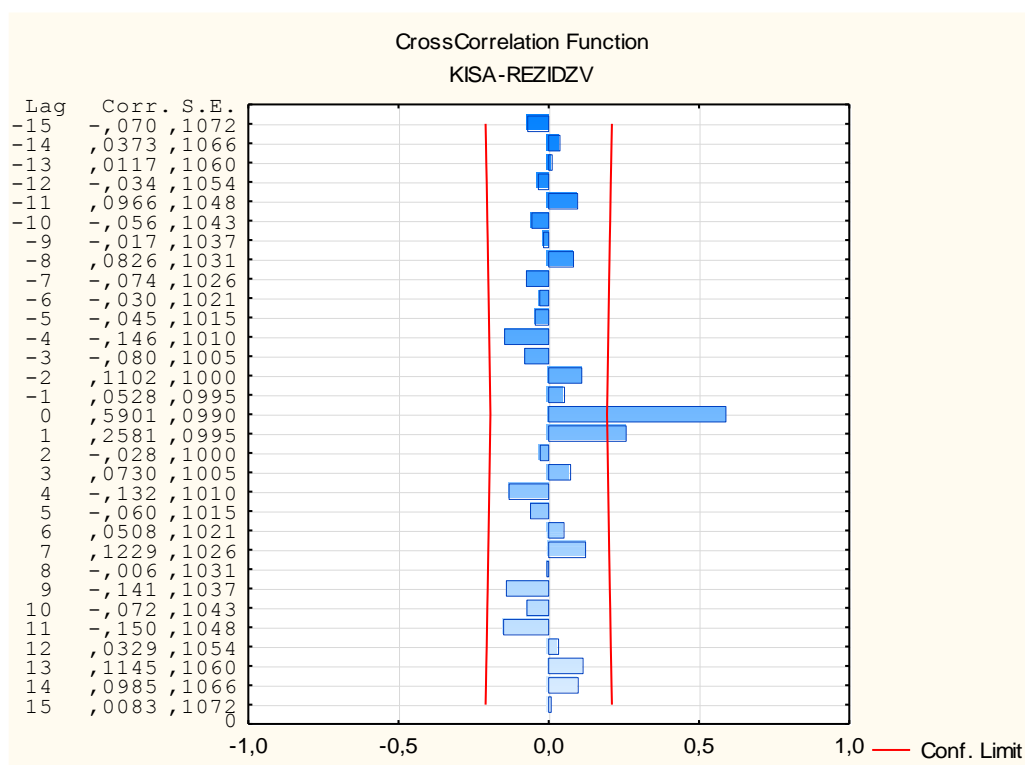
Sample: 1 103

Included observations: 103

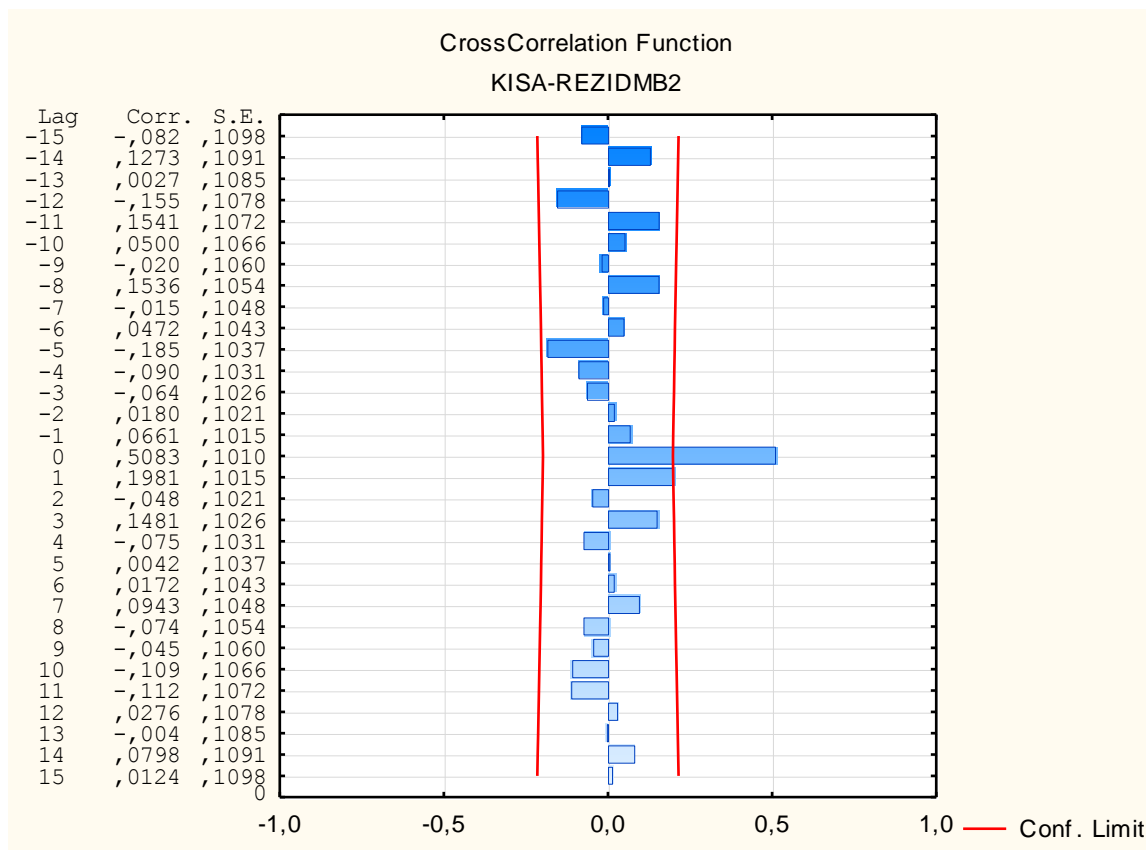
KISAKLA=C(1)+C(2)*TJEDAN+C(3)*COS(0.12083*TJEDAN)

| | Coefficient | Std. Error | t-Statistic | Prob. |
|------|-------------|------------|-------------|--------|
| C(1) | 66.42116 | 10.24008 | 6.486392 | 0.0000 |
| C(2) | -0.518076 | 0.170949 | -3.030584 | 0.0031 |
| C(3) | -19.42549 | 7.223851 | -2.689077 | 0.0084 |

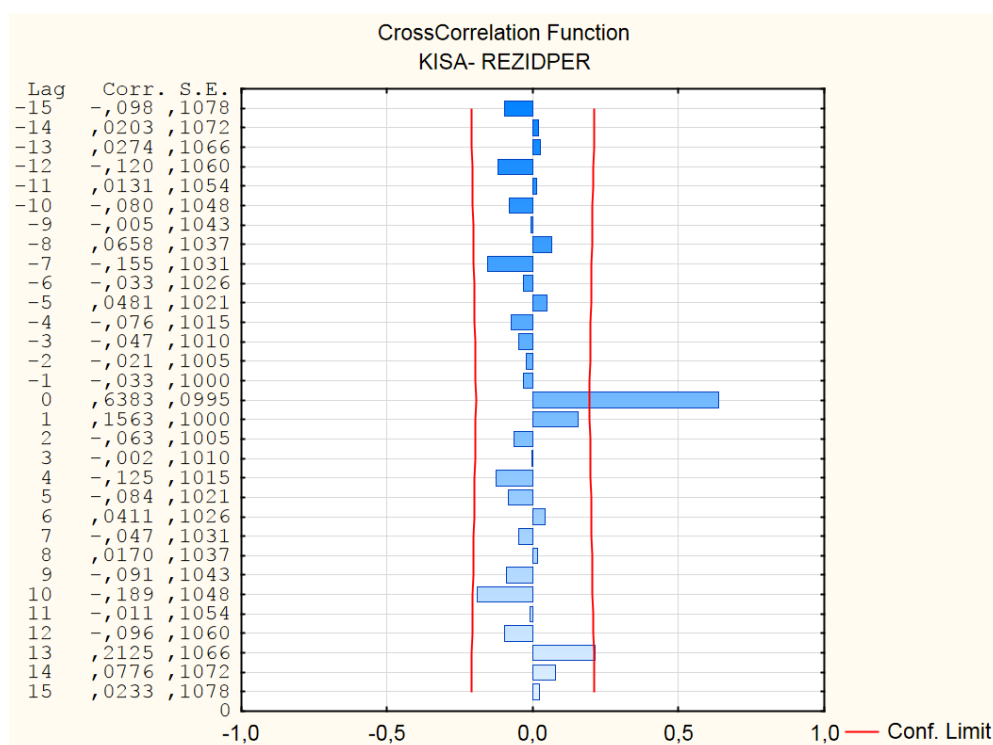
R-squared 0.141007



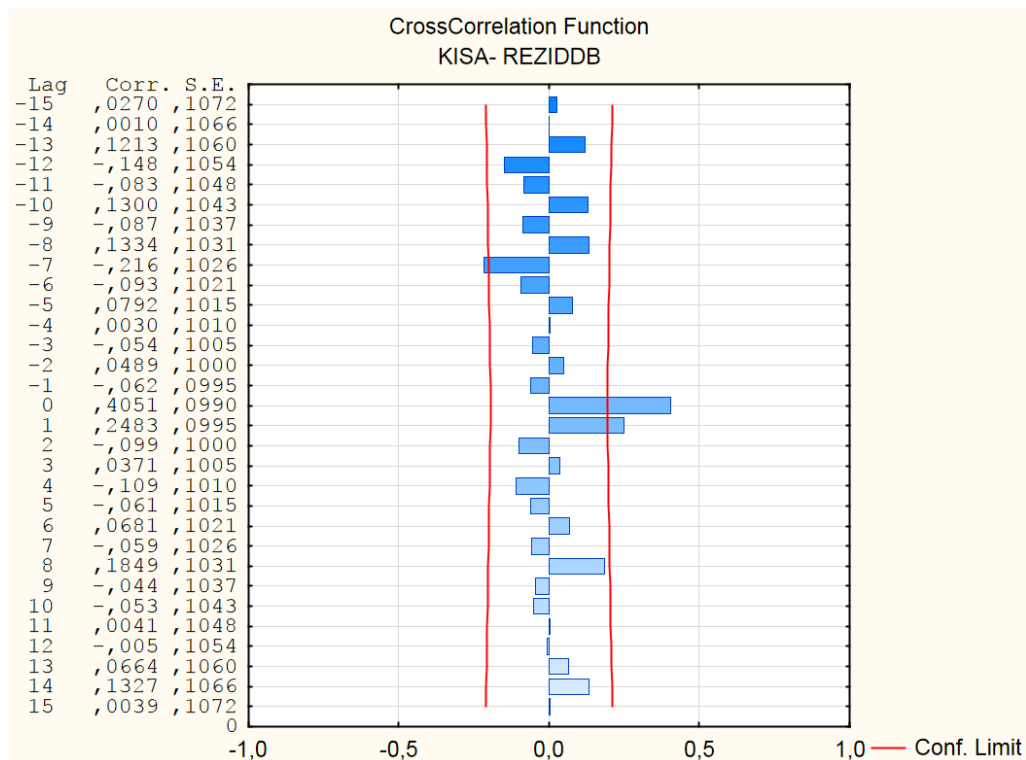
Slika 7.5.3. Koeficijenti kroskorelacije, pripadajuće standardne pogreške i kroskorelacijska funkcija tjedne količine oborine na klimatološkoj postaji Klana i reziduala $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Zvira



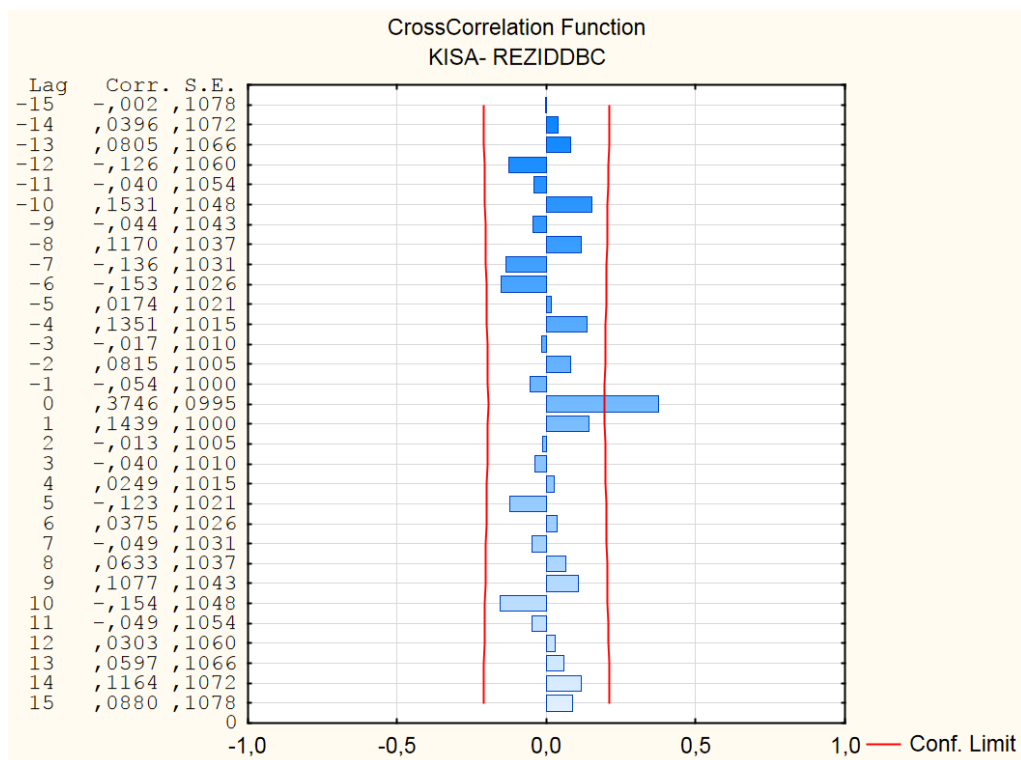
Slika 7.5.4. Koeficijenti kroskorelacije, pripadajuće standardne pogreške i kroskorelacijska funkcija tjedne količine oborine na klimatološkoj postaji Klana i reziduala $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti MB2



Slika 7.5.5. Koeficijenti kroskorelacije sa pripadajućim standardnim pogreškama i kroskorelacijska funkcija između tjedne količine oborine na meteorološkoj postaji Kukuljanovo (DHMZ) i reziduala $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Perila preostalih nakon uklanjanja trenda periodičke regresije i AR(1) modela.



Slika 7.5.6. Koeficijenti kroskorelacije sa pripadajućim standardnim pogreškama i kroskorelacijska funkcija između tjedne količine oborine na meteorološkoj postaji Kukuljanovo (DHMZ) i reziduala $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Dobre preostalih nakon uklanjanja trenda linearne i periodičke regresije te AR(1) modela.



Slika 7.5.7. Koeficijenti kroskorelacije sa pripadajućim standardnim pogreškama i kroskorelacijska funkcija između tjedne količine oborine na meteorološkoj postaji Kukuljanovo (DHMZ) i reziduala $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti Dobrice preostalih nakon uklanjanja trenda linearne i periodičke regresije te AR(1) modela.

ŽIVOTOPIS

Diana (Bojić) Mance rođena je 7. rujna 1979. godine u Rijeci. Nakon završenog općeg smjera Prve sušačke hrvatske gimnazije u Rijeci, upisala je Filozofski fakultet Sveučilišta u Rijeci na kojem je 2004. godine stekla titulu profesora matematike i fizike. Na zadnjoj godini fakulteta primila je rektorovu stipendiju, a kao student bila je aktivna u studentskoj udruzi IAESTE za razmjenu studenata tehničkih i prirodnih znanosti.

U vrijeme apsolventskog staža boravila je na Institutu za fiziku Ernst-Moritz-Arndt Sveučilišta u Greifswaldu u Njemačkoj (2002, DAAD stipendija), a nakon završetka studija primila je stipendiju Instituta za niskotemperaturnu plazmu za rad na njihovom odjelu Plazma tehnologije (INP, Greifswald, Njemačka, 2004).

Od listopada 2004. godine zaposlena je na radnom mjestu asistenta na Zavodu za fiziku Medicinskog fakulteta u Rijeci, gdje aktivno sudjeluje u izvođenju nastave i radi u Laboratoriju za stabilne izotope. Poslijediplomski doktorski studij fizike, smjer Medicinska fizika, na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu upisala je u ožujku 2005.

Kao suradnik sudjeluje na projektu Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa: 'Procesi stabilnih izotopa: istraživanje krša u novom laboratoriju' (062-0982709-0510), i projektima Međunarodne agencije za atomsku energiju (IAEA, CRO/8/006 i CRO/8/007). Tijekom svog rada boravila je na osposobljavanju za korištenje masenog spektrometra za mjerenje izotopnih omjera u Thermo Fisher Scientific-u u Bremenu (2006, Njemačka) i na Max-Planck Institutu za biogeokemiju u Jeni (2006, Njemačka).

Za aktivno sudjelovanje na međunarodnim znanstvenim skupovima primila je novčane potpore Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa (ESIR IX, Cluj-Napoca 2007), Zaklade Sveučilišta u Rijeci (ESIR IX, Cluj-Napoca 2007, EGU General Assembly, Beč 2012), i Europskog geološkog udruženja (EGU General Assembly, Beč 2012). 2013. godine Zaklada Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti dodijelila joj je novčanu potporu za projekt: 'Proučavanje pražnjenja krškog vodonosnika kao odgovora na ljetne olujne događaje'.

Udana je i majka dvije djevojčice.

POPIS RADOVA

Znanstveni radovi objavljeni u časopisima citiranim u bazi Current Contents

OZYURT N.N., LUTZ H.O, HUNJAK T., **MANCE D.**, ROLLER-LUTZ Z., 2014. Characterization of the Gacka River basin karst aquifer (Croatia): Hydrochemistry, stable isotopes and tritium-based mean residence times. Science of The Total Environment 487, 245-254.

MANCE D., HUNJAK T., LENAC D., RUBINIĆ J., ROLLER-LUTZ Z., 2014. Stable isotope analysis of the karst hydrological systems in the Bay of Kvarner (Croatia). Applied Radiation and Isotopes 90, 23-34.

MANDIĆ M., **BOJIĆ D.**, ROLLER-LUTZ Z., LUTZ H.O., KRAJCAR BRONIĆ I., 2008. Note on the spring region of Gacka River (Croatia). Isotopes in Environmental and Health Studies 44(2), 201-208.

KERSTEN H., THIEME G., FROHLICH M., **BOJIĆ D.**, TUNG D.H., QUAAS M., WULFF H., HIPPLER R., 2005. Complex (dusty) plasmas: Examples for applications and observation of magnetron-induced phenomena. Pure and applied Chemistry 77(2), 415-428.

KERSTEN H., WIESE R., THIEME G., FROHLICH M., KOPITOV A., **BOJIĆ D.**, SCHOLZE F., NEUMANN H., QUAAS M., WULFF H., HIPPLER R., 2003. Examples for application and diagnostics in plasma-powder interaction, New Journal of Physics 5, 93.1-93.15.

Poglavlja u knjizi

ROLLER-LUTZ, Z.; **MANCE, D.**; HUNJAK, T.; LUTZ, H.O., 2013. On Isotopic Altitude Effect of Precipitation at the Northern Adriatic (Croatia), Isotopes in Hydrology, Marine Ecosystems and Climate Change Studies, IAEA, 99-105.

ROLLER-LUTZ, Z.; MANDIĆ, M.; **BOJIĆ, D.**; LUTZ, H. O.; KAPELJ, S., 2007. Stable isotopes in Gacka river catchment: Installation of a laboratory for stable isotope analysis in Croatia, Advances in Isotope Hydrology and its Role in Sustainable Water Resources Management, IAEA, 625-631.

Znanstveni radovi recenzirani, objavljeni u zborniku s međunarodnog znanstvenog skupa

MANCE D., LENAC D., HUNJAK T., ROLLER-LUTZ Z., RUBINIĆ J., 2013. Monitoring of hydrogen and oxygen stable isotope changes for the purpose of water protection: the case of Rjeka town springs, Waters in sensitive & protected areas, Nakić, Zoran ; Rubinić, Josip (Ur.), Zagreb, Croatian water pollution control society, 175-178.

MANCE D., LENAC D., HUNJAK T., ROLLER-LUTZ Z., RUBINIĆ J., 2011. Monitoring riječkih izvora-razvoj, promjene, saznanja i problemi, 5. hrvatska konferencija o vodama: Hrvatske vode pred izazovom klimatskih promjena, Zagreb, 541-549.

MANDIĆ, M.; **BOJIĆ, D.**; LUTZ, H.O.; KAPELJ, S.; ROLLER-LUTZ, Z., 2007. Hrvatski laboratorij za analizu izotopnih omjera lakih elemenata (H, O, C, _), Hrvatske vode i Europska unija : izazovi i mogućnosti, Zagreb,

THIEME G., TATANOVA M., **BOJIĆ D.**, BASNER R., KERSTEN H., 2005. On an RF discharge with an adaptive electrode for powder treatment, AIP Conference Proceedings 799, 411-414.

Radovi objavljeni u zborniku skupa

MANCE D., LENAC D., HUNJAK T., ROLLER-LUTZ Z., RUBINIĆ J., 2012. Određivanje porijekla i srednjeg vremena zadržavanja vode riječkih izvora pomoću stabilnih izotopa, Aktualna problematika u vodoopskrbi i odvodnji, Zagreb, 63-71.

BOJIĆ D., MANDIĆ M., LEKIĆ A., ROLLER-LUTZ Z., 2008. Samostalno izvođenje eksperimentalnih vježbi iz fizike: Zašto tek na fakultetu? 8. Hrvatski simpozij o nastavi fizike: Nastava fizike za prirodoznanstvenu pismenost, Zagreb

BOJIĆ D., DRESTO-ALAČ B., ROLLER-LUTZ Z., 2005. Fizikom protiv pušenja. 7. Hrvatski simpozij o nastavi fizike: Uloga modela i modeliranja u suvremenoj nastavi fizike, Split

Sažeci objavljeni u zborniku skupa

MANCE D., HUNJAK T., LUTZ H.O., ROLLER-LUTZ Z., Doprinos Laboratorija za Stabilne Izotope Medicinskog fakulteta u Rijeci Međunarodnoj godini suradnje na području voda, Knjiga sažetaka 8. znanstvenog sastanka Hrvatskoga fizikalnog društva, Zagreb, 2013.

ROLLER-LUTZ Z., HUNJAK T., LUTZ H.O., **MANCE D.**, OZYURT N., Enviromental tracer application study at a Dinaric Mountains karst water system, the Gacka River Basin (Croatia), Congress Program and Abstracts IAH 2012, 2012.

HUNJAK T., **MANCE D.**, LUTZ H.O., ROLLER-LUTZ Z., Delta 18O Spatial Distribution of Precipitation in Croatia, The 8th International Conference on Applications of Stable Isotope Techniques to Ecological Studies, Brest, 2012.

MANCE, D., LENAC, D., HUNJAK, T., LUTZ, H.O., ROLER-LUTZ, Z., RUBINIĆ, J., Time series analysis of the stable isotope composition in the catchement of karst springs in the Kvarner bay (Croatia), EGU general assembly, Beč, Austrija, 2012.

MANCE D., LENAC D., HUNJAK T., LUTZ H.O.; ROLLER-LUTZ Z., Uloga dubokog krša u hidrologiji: primjer proučavanja vremenskih serija stabilnih izotopa, Posebne vrijednosti dubokog krša, Krasno, 2012.

MANCE D., HUNJAK T., LUTZ H.O., ROLLER-LUTZ Z., $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ signali u oborinama i izvorskoj vodi: proučavanje izvora pitke vode grada Rijeke, Knjiga sažetaka 7. znanstvenog sastanka Hrvatskoga fizikalnog društva, Zagreb, 2011.

BOJIĆ D., LEKIĆ A., MANDIĆ M., ROLLER-LUTZ Z. How do non-physics graduates feel about laboratory class in physics. GIREP-EPEC Conference Frontiers of Physics Education, Rijeka, 2007.

BOJIĆ D., MANDIĆ M., ROLLER-LUTZ Z., LUTZ H.O., KAPELJ S., HORVATINČIĆ N., KRAJCAR I.B., SIRONIĆ A., Isotopic composition of spring waters from Croatian karst regions: Gacka River area. Proceedings of the European Society for Isotope Research ESIR IX, Cluj-Napoca, 2007.

Udžbenici i skripta

DRESTO-ALAČ, B.; **BOJIĆ, D.**; CVEJANOVIĆ, S.; LEKIĆ, A.; MANDIĆ, M.; ŽAUHAR, G., 2007. Praktikum fizikalnih mjerenja, Medicinski fakultet, Rijeka 176 str.